

**Einfluß von Zusätzen auf Schichtenwachstum,
Schichtenaufbau und supraleitende Eigenschaften
von A 15-Diffusionsschichten**

von
Claus Blaufelder

Erlangen, 1978



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Einfluß von Zusätzen auf Schichtenwachstum, Schichtenaufbau und supraleitende Eigenschaften von A 15-Diffusionsschichten



Dem Fachbereich Ingenieurwissenschaften
der Universität Erlangen-Nürnberg
zur Erlangung des Grades
D o k t o r - I n g e n i e u r

vorgelegt

von

Claus Blaufelder

Erlangen, 1978



Als Dissertation genehmigt vom
Fachbereich Ingenieurwissenschaften
der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der Einreichung : 18. 7. 1978

Tag der Promotion : 15.11. 1978

Dekan : Prof. Dr. D. Seitzer

Berichterstatter : Prof. Dr. U. Zwicker
Prof. Dr. G. Ischenko

Inhalt	Seite
1. Einleitung	1
2. Grundlagen der Herstellung technischer Verbunddrähte mit Nb ₃ Sn-Schichten nach dem Diffusionsverfahren	5
3. Aufgabenstellung	10
4. Herstellung und Prüfung der Kaltverformbarkeit von CuSnIn-Bronzen mit und ohne Zusätzen von Silizium, Germanium, Aluminium und Gallium	12
4.1. Drahtherstellung und Reaktionsdiffusion	13
4.2. Messung der Übergangstemperatur T_c	14
4.3. Messung des kritischen Stroms I_c in Abhängigkeit vom äußeren Magnetfeld B	15
5. Ergebnisse und Diskussion der A 15-Schichtenbildung nach der Reaktionsdiffusion der Verbunddrähte	16
5.1. Einfluß von Indium auf das Zeitgesetz des A 15-Schichtdickenwachstums (Einfluß eines zusätzlichen Siliziumgehalts)	18
5.2. Zusammensetzung und Aufbau der A 15-Diffusions-schichten (Elektronenstrahlmikroanalyse und Rasterelektronenmikroskop)	19
5.3. Diffusionswege im quaternären System Niob-Zinn-Indium-(Kupfer) bei 785 °C	24
6. Ergebnisse und Diskussion der Messung der Übergangstemperatur T_c von A 15-Phasen in CuSn/Nb- und CuSnIn/Nb-Verbunddrähten	27
6.1. Einfluß der Zinnkonzentration in Sn-Bronzen auf die Übergangstemperatur T_c von CuSn/Nb-Verbunddrähten	28

	Seite
6.2. Einfluß der Diffusionstemperatur und -zeit auf die Übergangstemperatur T_c von CuSnIn/Nb- Verbunddrähten	29
6.3. Einfluß der Zinn- und Indiumkonzentration der Bronze auf die Übergangstemperatur T_c von CuSnIn/Nb-Verbunddrähten	30
7. Ergebnisse und Diskussion der Messung des kritischen Stromes $I_c(B)$ von CuSn/Nb- und CuSnX/Nb-Verbunddrähten	33
7.1. Einfluß von Indium auf den kritischen Strom $I_c(B)$ von CuSnIn/Nb-Verbunddrähten	34
7.1.1. Einfluß der Diffusionszeit (25-1000 h) bei 785 °C auf den kritischen Strom $I_c(B)$ von CuSnIn/Nb-Verbunddrähten	36
7.1.2. Einfluß der Diffusionstemperatur (600 - 785 °C) auf den kritischen Strom $I_c(B)$ von CuSn14In(0,5-2,0)/Nb-Verbunddrähten	38
8. Einfluß von Zusätzen X auf Zusammensetzung und Eigenschaften von CuSnX/Nb-Verbunddrähten	40
8.1. Einfluß von Zusätzen X = Au, Ag, Al, Ga, In, Si und Ge zu CuSn14 auf die nach einer Reaktions- diffusion mit Niob bei 785 °C entstandenen A 15- Schichten und deren supraleitende Eigenschaften	41
9. Zusammenfassung	44
10. Literaturverzeichnis	47
11. Abbildungen 1 - 60 und Tabelle 1	54

1. Einleitung

Etwa 70 Jahre nach der Entdeckung des supraleitenden Zustands an Quecksilber mit einer Übergangstemperatur T_{cm} vom normalleitenden zum supraleitenden Zustand bei 4,2 K ¹⁾ liegt die höchste z.Zt. bekannte Temperatur des Beginns der Supraleitung (T_{co}) von gesputtertem Nb_3Ge mit A 15-Struktur bei 23 K ^{2) 3)}. Bei $Nb_{79}(Al_{73}Ge_{27})_{21}$ (0,2 mm aufgedampfte Schichten) wurde bei 4,2 K in einem gepulsten Magnetfeld ein kritisches Feld B_{c2} von 41 Tesla gemessen ⁴⁾. In Verbunddrähten aus $Nb_3(GeAl)$ -Kern und Niobmantel wurde eine kritische Stromdichte J_c von ca. 6×10^3 A/cm² bei 15 Tesla erreicht ⁵⁾. Wie später noch beschrieben wird, kann die $Nb_3(AlGe)$ -A 15-Phase nicht durch eine Reaktionsdiffusion zwischen einer entsprechenden Bronze und Niob hergestellt werden.

Technische Supraleiter mit A 15-Phase werden jedoch meist mit Hilfe eines derartigen Reaktionsdiffusionsverfahrens in Form von Vielkernleitern hergestellt ^{8) 9)}.

Für diese technische Anwendung zeichnet sich die intermetallische Verbindung Nb_3Sn mit A 15-Struktur durch eine hohe Übergangstemperatur T_c von 18,05 K ⁶⁾, eine hohe kritische Stromstärke J_c (z.B. $J_c = 10^5$ A/cm² bei einer Flußdichte von ca. 9 Tesla) ⁷⁾ und ein oberes kritisches Feld B_{c2} von 23 Tesla ⁴⁾ aus.

Das bei diesen Leitern zur Nb_3Sn -Schichtenherstellung am meisten angewandte Verfahren ist eine Feststoffdiffusionsreaktion zwischen einer CuSn-Bronze und zahlreichen Niobkernen in einem Verbunddraht ¹⁰⁾. Derartige Drähte können bis zu 70 699 einzelne Niobkerne enthalten ¹¹⁾. An den Grenzflächen Bronze/Niob wird in diesen Verbundwerkstoffen die supraleitende Verbindung Nb_3Sn durch Glühung bei Temperaturen zwischen 600 °C und 900 °C hergestellt. Die Zinnkonzentration in der Bronze, die Diffusionszeit und -temperatur bestimmen die supraleitenden Eigenschaften der Schicht.

Verbunddrähte mit Bronzen besonders hoher Zinnkonzentration können mit Hilfe des hydrostatischen Strangpressens hergestellt werden. Auf den Gesamtdrahtquerschnitt bezogen werden

dabei die höchsten kritischen Stromdichten von z. B. $2 \times 10^3 \text{ A/cm}^2$ bei 21 Tesla erzielt.

Ebenso wie die Übergangstemperatur T_c hängt auch die Stromtragfähigkeit in einem äußeren Magnetfeld von der Zusammensetzung und dem Kristallaufbau der Phase Nb_3Sn ab. Für die technische Anwendung wird eine möglichst hohe Stromdichte bei einer möglichst hohen äußeren Magnetflußdichte B angestrebt. Zur Erreichung einer hohen kritischen Stromtragfähigkeit $I_c(B)$ müssen Störstellen als Haftzentren für die Verankerung von normalleitenden "Flußschläuchen" in das A 15-Gitter eingebaut werden.

Bei technischem (polykristallinem) Nb_3Sn können z. B. die Korngrenzflächen die Flußlinien verankern ^{13) 14)}.

Die mittlere Korngröße von Nb_3Sn hängt sowohl bei der Feststoffdiffusion als auch bei aus der Gasphase abgeschiedenem Nb_3Sn ¹⁵⁾ von der Reaktionstemperatur ab. Bei einer Schichtdicke von $1 \mu\text{m}$ stellte sich in einem verzinnerten CuNb/Verbunddraht bei 600°C eine mittlere Korngröße von $0,04 \mu\text{m}$ ein, bei 950°C von $0,5 \mu\text{m}$ ¹³⁾. Eine Vervierfachung der Glühzeit führte bei beiden Temperaturen zu einem Kornwachstum um ca. 25%. Für die Erzeugung von Nb_3Sn über den CuSn13/Nb-Verbund wurde eine maximale Verankerungskraft bei einer Korngröße von $0,05 \mu\text{m}$ gemessen, (Reaktionszeit 15 h bei 650°C , Schichtdicke ca. $0,3 \mu\text{m}$) ¹⁶⁾.

Bei dieser geringen Schichtdicke tritt noch keine Rißbildung auf, die bei größeren Schichtdicken die Stromtragfähigkeit beeinträchtigen kann.

Da jedoch die kritische Gesamtstromstärke I_c des Verbundsupraleiters auch mit der Fläche der Nb_3Sn -Schicht zunimmt, werden größere Schichtdicken angestrebt. Dies ist sowohl durch Verlängerung der Reaktionszeit als auch durch Erhöhung der Reaktionstemperatur möglich, führt aber in beiden Fällen zu einer Verminderung der Verankerungskraftdichte infolge des größeren Kornes und durch Rißbildung, da die Nb_3Sn -Schicht nur geringe Formänderungen zuläßt und bereits beim Abkühlen von der Reaktionstemperatur und bei weiterem Abkühlen auf $4,2 \text{ K}$ Risse bilden kann.

Sind dagegen bei der Reaktionsglühung zur Herstellung der Nb_3Sn -Schichten Fremdatome wie z. B. Titan, Zirkonium oder Sauerstoff anwesend, die das Kornwachstum behindern ^{17) 18)}, kann man auch dickere Schichten mit einer für die Flußverankerung günstigen Korngröße von ca. $0,05 \mu\text{m}$ ¹⁶⁾ und damit einen sehr hohen kritischen Strom erhalten.

Eine andere Art von Störstellen, die zur Flußverankerung beitragen, z. B. Kohlenstoff, kann auf verschiedene Weise in die Nb_3Sn -Schicht eingelagert werden. So zeigen Nb_3Sn Bänder, die durch Reduktion der Chloride NbCl_4 und SnCl_2 durch Wasserstoff auf einem Hastelloyband hergestellt und zusätzlich mit Kohlenstoff in Form von CO_2 im Trägergas legiert wurden, eine starke Erhöhung der kritischen Stromdichte, die bei 2 At.-% Kohlenstoff ein Maximum von $1,6 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$ bei 5 Tesla erreicht ¹⁹⁾. Kohlenstoff kann auch über CO oder C_2H_6 zulegiert werden. Andere Gasbeimengungen wie H_2S , NH_3 , NO oder H bewirken eine Verminderung von J_c gegenüber der unlegierten Schicht ^{20) 21)}. Elektronenmikroskopische Untersuchungen haben ergeben, daß der Kohlenstoff in kristallographisch niedrig indizierten Richtungen $\{110\}$ und $\{100\}$ in Form von linearen Defekten in das Nb_3Sn -Gitter eingebaut wird ²²⁾.

Während Zusätze leichter Elemente meist über die Gasphase in die supraleitende Schicht eingebaut werden, bringt man metallische Zusätze eher über die flüssige und/oder feste Phase in die intermetallische Verbindung ein. So konnte durch Zusatz geringer Mengen von Kupfer (4,5 - 5,5 Gew.-%), Silber (1,5 - 3,5 Gew.-%) oder Gold (0,5 Gew.-%) die kritische Stromdichte J_c von Nb_3Sn -Sinterwerkstoff erhöht werden ²³⁾. Ein Zusatz zu Niob von ca. 1 Gew.-% Indium ²⁴⁾ führt in der durch Diffusion mit Zinn hergestellten Nb_3Sn -Schicht ebenfalls zur Erhöhung der kritischen Stromdichte J_c , der kritischen Übergangstemperatur T_c und des oberen kritischen Feldes B_{c2} der supraleitenden Schicht.

Die für eine Kaltverformbarkeit obere Grenze des Zinngehalts der Bronze liegt durch die sich in den α -Korngrenzen ausscheidende β -Phase bei etwa 14 Gew.-% Sn. Andererseits steigt die Stromtragfähigkeit von Nb_3Sn bei der Herstellung aus einem Bronze/Niob-Verbunddraht nach einer Diffusionsreaktion bei

700 °C und gleicher Schichtdicke mit dem Zinngehalt bis 7,5 At.-% = 13,3 Gew.-% Sn der Bronze ²⁵⁾, weil dadurch die Phase Nb₃Sn vermutlich ebenfalls einen höheren Zinngehalt aufweist.

Durch weitere Zusätze zur Bronze wurde deshalb versucht, die supraleitenden Eigenschaften der durch Diffusionsreaktion mit Niob entstandenen Nb₃Sn-Schichten weiter zu verbessern, ohne daß die Kaltverformbarkeit der Bronze/Niob-Verbunddrähte verloren geht. Zusätze von Silber, Gold und Germanium zur Bronze wirken sich zwar hemmend auf die Wachstumsgeschwindigkeit der Diffusionsschicht aus, erhöhen jedoch den kritischen Strom I_c ^{26) 27) 28)} bei gleichem Draht- und Kerndurchmesser bis oberhalb von 10 Tesla. Galliumzusätze von 0,48 - 2,0 Gew.-% Ga führen ebenfalls zur Erhöhung von I_c ^{29) 24)}. Untersuchungen mit Zusätzen von Silizium, Germanium, Gallium und Indium zur Sn-Bronze, die in Abb. 1 zusammengefaßt sind ³⁰⁾, haben ergeben, daß ein Zusatz von 0,5 At.-% = 0,85 Gew.-% In zu Sn-Bronze mit 8 At.-% = 14 Gew.-% Sn nach 100 h Diffusionsglühung bei 785 °C eine starke Erhöhung von I_c(B) gegenüber denselben Drähten aus zusatzfreier Bronze und mit einem Zusatz von je 0,5 At.-% Ge, Ga und Si legierter Bronze gleichen Zinngehalts bewirkt. Diese Ergebnisse können deshalb als Basis für die im folgenden beschriebene Arbeit dienen.

2. Grundlagen der Herstellung technischer Verbunddrähte mit Nb_3Sn -Schichten nach dem Diffusionsverfahren.

Da im binären System Niob-Zinn oberhalb von 920°C nur die supraleitende A 15-Phase Nb_3Sn mit Niob und der Schmelze im Gleichgewicht steht, ist die Herstellung von Nb_3Sn bei diesen Temperaturen in der Weise möglich, daß man einen Niobdraht mit einer Zinnschmelze reagieren läßt. Bei sehr hohen Reaktionstemperaturen ($> 1400^\circ\text{C}$) vermindert sich die maximale Löslichkeit von Nb_3Sn für Zinn auf weniger als 25 At.-% Sn. Da jedoch die Übergangstemperatur der Phase Nb_3Sn mit dem Zinngehalt bis zu einem Maximalwert bei 25 At.-% Sn steigt, erhält man günstigere supraleitende Eigenschaften - insbesondere auch eine höhere Stromtragfähigkeit - wenn die Reaktion zu Nb_3Sn bei tieferen Temperaturen erfolgt. Die bei tieferer Temperatur entstehende kleinere Korngröße erhöht außerdem die Zahl der Störstellen und dadurch die Flußverankerungskraft.

Unterhalb von $920 \pm 10^\circ\text{C}$ bildet sich im System Niob-Zinn die Phase Nb_6Sn_5 und bei $835 \pm 20^\circ\text{C}$ NbSn_2 . Durch das Auftreten dieser beiden intermetallischen Phasen Nb_6Sn_5 und NbSn_2 ist es z. B. auch nach 258 h Reaktionszeit bei 785°C nicht möglich, die supraleitende Phase Nb_3Sn als Diffusionsschicht zu erhalten, wenn man eine Zinnschmelze mit einem Niobtiegel reagieren läßt ²⁷⁾. Es bildet sich lediglich die zinnreichste Verbindung NbSn_2 . Setzt man jedoch der Schmelze 10 Gew.-% Cu zu, so bildet sich bei 785°C in der Diffusionszone neben NbSn_2 die zinnärmere Phase Nb_6Sn_5 ²⁷⁾.

Wie der gegenüber früheren Veröffentlichungen ^{23) 27)} genauere isotherme Schnitt des ternären Systems Kupfer-Niob-Zinn bei 785°C (Abb. 2) zeigt, entsteht Nb_6Sn_5 durch den Zusatz von 10 Gew.-% Cu wegen des bei 785°C in diesem Bereich existierenden 3-Phasengebiets $\text{S} + \text{Nb}_6\text{Sn}_5 + \text{NbSn}_2$. Wie Abb. 2 außerdem zeigt, steht Nb_3Sn bei 785°C mit einer CuSn-Schmelze mit 73 - 27 Gew.-% Cu im Gleichgewicht. Erhöht man deshalb den Cu-Gehalt auf über 27 Gew.-% Cu, so müßte sich gemäß Abb. 2 nur Nb_3Sn bei einer Reaktionsdiffusion mit Niob bilden. Da bei 1000°C die CuSn-Schmelze mit bis zu 98 Gew.-% Cu ²⁷⁾ im Gleichgewicht mit Nb_3Sn steht, kann mit entsprechend Cu-haltigen

Schmelzen Nb_3Sn gebildet werden. Bei der Diffusionsreaktion mit diesen Schmelzen bildet sich deshalb immer Nb_3Sn , wobei der kritische Strom eines $12\text{ }\mu\text{m}$ dicken und $6,35\text{ mm}$ breiten $\text{Nb}(\text{ZrO}_2)$ -Bandes von 100 A mit $10\text{ At.}\% \text{ Cu}$ auf 200 A mit $44\text{ At.}\% \text{ Cu}$ in der Schmelze annähernd linear ansteigt ³¹⁾. Bei tieferen Temperaturen ($650 - 950\text{ }^\circ\text{C}$) konnte die Bildung der A 15-Phase ebenfalls beobachtet werden, wenn zu Nb-Sn-Sinterwerkstoff Kupfer bis zu $5,5\text{ Gew.}\% \text{ Cu}$ zugesetzt wurde ²³⁾. Proben mit diesem Kupferzusatz zeigten bereits nach 1 Stunde Glühung bei $650\text{ }^\circ\text{C}$ eine sehr hohe Abschirmfähigkeit für Magnetfelder, wie sie nur durch eine A 15-Phase verursacht sein kann. Bezieht man den Cu-Zusatz nicht auf die Gesamtmenge (Nb und Sn), sondern nur auf den Zinnanteil, so ergibt sich eine SnCu-Legierung mit ca. $20\text{ Gew.}\% \text{ Cu}$, die bei der Sinter-temperatur von $650\text{ }^\circ\text{C}$ als Schmelze vorliegt. Da die Grenzlinie zwischen dem Zweiphasengebiet $\text{Nb}_3\text{Sn} + \text{Schmelze}$ und dem Dreiphasengebiet $\text{Nb}_3\text{Sn} + \text{Schmelze} + \text{Nb}_6\text{Sn}_5$ der Abb. 2 für Temperaturen unter $785\text{ }^\circ\text{C}$ entsprechend der 4-Phasen Umsetzung $\text{S}_4 + \text{Nb}_3\text{Sn} = \alpha + \text{Nb}_6\text{Sn}_5$ zur zinnreicheren Seite ²⁷⁾ verschoben wird, steht bei diesen Temperaturen die Schmelze mit $20\text{ Gew.}\% \text{ Cu}$ mit Nb_3Sn im Gleichgewicht. Dadurch kann sich beim Sintern mit Niob die supraleitende Phase Nb_3Sn bereits bei $650\text{ }^\circ\text{C}$ bilden, wodurch die hohe Abschirmfähigkeit des Cu-haltigen Nb-Sn-Sinterwerkstoffs erklärt wird. Da der β -Cu-Mischkristall nicht kaltverformbar ist, steigert man den Cu-Gehalt weiter auf wenigstens $85\text{ Gew.}\% \text{ Cu}$ und erhält den kaltverformbaren α -Cu-Mischkristall und gelangt so bei der Bildung von Nb_3Sn von einer Diffusionsreaktion flüssig/fest zu einer Reaktion fest/fest zwischen dem α -(β)-Cu-Mischkristall mit Niob.

Kupfer ist in den intermetallischen NbSn-Phasen in mit der Elektronenstrahlmikroanalyse meßbaren Mengen nicht löslich ²⁷⁾. Die am Sn-Bronze-Diffusionsverfahren beteiligten Phasen sind der Niob-Mischkristall, Nb_3Sn und der α -(β)-Cu(Sn)-Mischkristall. Die entsprechenden Phasengleichgewichte sind die Zweiphasengebiete $\text{Nb} + \text{Nb}_3\text{Sn}$ und $\text{Nb}_3\text{Sn} + \alpha$ -(β)-CuSn. Die Knoten der Zweiphasengleichgewichte (Abb. 2) bestimmen den Zinn-

gehalt der Nb_3Sn -Grenzschicht zum Cu-Mischkristall hin. Für die technische Anwendung sind gute supraleitende Eigenschaften der A 15-Phase erreichbar, wenn sich bei der Reaktionstemperatur die genaue stöchiometrische Zusammensetzung der Nb_3Sn -Phase im Gleichgewicht mit dem α -(β)-Cu-Mischkristall befindet, da der Reaktionsdiffusionsprozeß der Konzentration dieses Phasengleichgewichts an der Nb_3Sn -Grenzschicht zum Cu-Mischkristall zustrebt. Da im Laufe der Diffusionsreaktion der CuSn-Mischkristall an Zinn verarmt, wird das Nb_3Sn - α -CuMk-Phasengleichgewicht im Laufe der Diffusionsreaktion zu niedrigeren Sn-Konzentrationen der Nb_3Sn -Phase verschoben.

Das Reaktionsdiffusionsverfahren ist auch in den ternären Systemen CuGaV ³²⁾ ³³⁾, CuSiV ³⁴⁾ und CuGeV ³⁵⁾ bekannt.

Die A 15-Verbindungen V_3Ga , V_3Si und V_3Ge können ebenfalls im Reaktionsdiffusionsverfahren aus Vanadin und der entsprechenden Bronze hergestellt werden. Bei den üblichen Reaktionsdiffusionstemperaturen von ca. 700 °C können die A 15-Phasen mit dem α -Cu-Mischkristall entsprechender Ga-, Si- oder Ge-Bronzen im Gleichgewicht sein.

Die aufgrund der supraleitenden Eigenschaften T_c und H_{c2} für die technische Anwendung interessanten A 15-Verbindungen Nb_3Al , Nb_3Ge $\text{Nb}_3(\text{AlGe})$ und Nb_3Ga dagegen lassen sich nicht durch Reaktionsdiffusion mit den entsprechenden Bronzen und den damit verbundenen verfahrenstechnischen Vorteilen herstellen. Im System Niob-Aluminium enthält das A 15-Phasengebiet die 3:1-Stöchiometrie nur bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunkts von Kupfer. Bei den Systemen NbGe und NbGa haben die A 15-Phasen eine Zusammensetzung, die außerhalb der 3:1-Stöchiometrie liegt. Um deshalb Nb_3Ga mit angenäherter Stöchiometrie und damit Übergangstemperaturen um 20 K herzustellen, muß die intermetallische Verbindung oberhalb von 1700 °C abgeschreckt werden ³⁶⁾ ³⁷⁾ ³⁸⁾. Da sich in den ternären Systemen CuNb mit Aluminium bzw. Germanium die A 15-Phase auch nicht in einem Zweiphasengleichgewicht weder mit der entsprechenden festen oder flüssigen Bronze ³⁹⁾ befindet, entsteht bei der Diffusionsreaktion in einem Cu(Ge)/Nb-Verbund bei 700 °C deshalb die Phase Nb_5Ge_3 . Die A 15-Phase ist nur mit Niobüberschuß (Zusammensetzung ca. Nb_4Ge mit einer

Übergangstemperatur von ca. 6,9 K ⁴⁰⁾ mit Nb_5Ge_3 und Niob im Gleichgewicht ³⁹⁾. Durch Sputtern von Germanium unter hohem Argondruck auf ein Niob-Substrat mit einer Temperatur von ca. 1700 °C erhält man dagegen nahezu stöchiometrisches Nb_3Ge mit einer Übergangstemperatur von 23 K ²⁾ ³⁾. Da im ternären System CuSnNb die Phasengleichgewichte mit Nb_3Sn vom Schmelzpunkt des Kupfers bis herab zu 550 °C (und vermutlich bis zu noch tieferen Temperaturen) bestehen ⁴¹⁾, kann in diesem System die Nb_3Sn -Phase durch eine Reaktionsdiffusion in einem weiten Temperaturbereich gebildet werden und dadurch die supraleitenden Eigenschaften der Nb_3Sn -Schicht beeinflusst werden. Bei der Herstellung von Nb_3Sn durch einen ternären Diffusionsprozeß stellt sich der Gehalt an Zinn im Nb_3Sn -Mischkristall und damit dessen Stöchiometrie entsprechend den zeitlich nacheinander durchlaufenen Gleichgewichtszuständen im ternären System CuSnNb bei der Reaktionstemperatur ein. Die Ausgangspunkte Niob-Mischkristall bzw. Sn-Konzentration der entsprechenden Sn-Bronze können deshalb durch eine der Folge von Gleichgewichtszuständen entsprechenden Folge von Legierungen - dem sog. Diffusionsweg - verbunden werden (Abb. 3). Dabei wurde angenommen, daß die Löslichkeit des Cu-Mischkristalls für Niob bei 785 °C durch den Zinnzusatz nur wenig verändert wird. Da bei 1000 °C keine mit der Elektronenstrahlmikroanalyse meßbare Löslichkeit des Cu-Mk für Niob festgestellt wurde ²⁷⁾, ist in Abb. 3 als obere Grenze der Löslichkeit bei 785 °C 0,1 Gew.-% Nb angenommen.

Überträgt man die Schemata einer Untersuchung am ternären System MgZnAl bei 350 °C ⁴²⁾ entsprechend auf das System CuSnNb bei 785 °C, so findet man z. B. für die beiden Ausgangs-Zinnkonzentrationen K1 und K2 die in Abb. 3 eingezeichneten Diffusionswege. Diese verlaufen von der am schnellsten diffundierenden Komponente des Systems (Zinn) weg und folgen in den Zweiphasengebieten den Konoden. Zum Erreichen eines hohen Zinngehalts in Nb_3Sn muß deshalb von einem entsprechenden hohen Zinngehalt in der Bronze ausgegangen werden. Da jedoch im Verlauf der Diffusionsreaktion die Bronze an Zinn verarmt, vermindert sich die Zinnkonzentration von Nb_3Sn ebenfalls entsprechend. Ist die Ausgangs-Zinnkonzentration

der Sn-Bronze zu Beginn der Reaktion z. B. K1 = 13 Gew.-% Sn (Abb. 3), so kann nach Ablauf einer gewissen Reaktionszeit bei 785 °C diese Bronze nur noch z. B. K2 = 12 Gew.-% Sn enthalten. Die der Verminderung der Zinnkonzentration der Bronze entsprechende Verminderung der Zinnkonzentration der Nb₃Sn-Diffusionsschicht vermindert die Übergangstemperatur dieser Diffusionsschicht ³⁰⁾. Bei gleichen Reaktionsbedingungen (100h/785 °C) wird an dem Verbunddraht CuSn13/Niob T_{cm} = 18,3 K und am Verbunddraht CuSn12/Niob T_{cm} = 17,5 K gemessen, da das Grenzgleichgewicht des Diffusionsweges im Falle der Zinnkonzentration von 13 Gew.-% Sn in der Bronze näher an der stöchiometrischen Konzentration Nb₃Sn liegt als bei der Sn-Bronze mit 12 Gew.-% Sn (Abb. 34).

3. Aufgabenstellung

Nachdem Vorversuche (Abb. 1) gezeigt hatten, daß - neben Zusätzen von Silizium, Gallium oder Germanium - geringe Indiumzusätze zu Sn-Bronzen den kritischen Strom von CuSn(In)/Nb -Verbunddrähten erhöhen können, sollte durch weitere Untersuchungen der Einfluß von Indiumzusätzen zu Sn-Bronzen auf den Aufbau der nach einer Diffusion mit Niob entstehenden $\text{Nb}_3\text{Sn(In)}$ -Schichten und deren supraleitende Eigenschaften T_c und $I_c(B)$ genauer untersucht werden.

Dadurch sollte versucht werden, den Einfluß aller bisher untersuchten Zusätze zu Sn-Bronzen auf die Bildung und Eigenschaften von Nb_3Sn -Diffusionsschichten zu vergleichen. Der Zusammenhang mit den quaternären Zustandsdiagrammen CuSnNbX bei der Reaktionstemperatur sollte gefunden und Hinweise für eine technische Anwendung derartiger Zusätze bei der Feststoffreaktion zu Nb_3Sn gegeben werden.

Dazu sollte in Fortsetzung der früheren Untersuchungen über die Kaltverformbarkeit Ge- bzw. Si - ²⁶⁾, bzw. Al-haltiger ³⁰⁾ Sn-Bronzen in dieser Arbeit zunächst der Bereich der kaltumformbaren CuSnIn -Legierungen ermittelt und mit den kaltumformbaren Werkstoffen Einkern-Verbunddrähte mit Niob hergestellt werden.

Die Untersuchung der in diesen Drähten durch Diffusionsreaktion gebildeten A 15-Schichten mit der Elektronenstrahlmikroanalyse und dem Rasterelektronenmikroskop sollte den Aufbau und die Zusammensetzung der Diffusionsschichten bestimmen und in Zusammenhang mit dem quaternären Zustandsdiagramm CuSnNbIn bringen. Als Grundlage für diese Untersuchung mußte das ternäre System CuSnNb bei 785 °C überprüft und im interessierenden Teilbereich genauer beschrieben werden.

Die Grundlagen der Diffusionsvorgänge im ternären System CuSnNb sollten auf das quaternäre System CuSnNbX erweitert und mit den vorliegenden und neuen Ergebnissen überprüft werden. Durch Messungen der Übergangstemperaturen Normalleitung/Supraleitung sollte versucht werden, eine der Änderung der Zusammensetzung der A 15-Schichten aufgrund der Verschiebung der Konoden im Zustandsdiagramm durch den Zusatz entsprechende Änderung

der Übergangstemperatur festzustellen und den Zusammenhang mit den Schichtenuntersuchungen mit der Elektronenstrahlmikroanalyse herzustellen.

Die technische Anwendbarkeit der indiumhaltigen Verbundsupraleiter sollte durch Messungen der kritischen Stromstärke in einem äußeren Magnetfeld bis zu 20 Tesla untersucht und in Abhängigkeit der Diffusionsreaktionsbedingungen und dem Aufbau der A 15-Schichten diskutiert werden.

4. Herstellung und Prüfung der Kaltverformbarkeit von CuSnIn-Bronzen mit und ohne Zusätzen von Silizium, Germanium, Aluminium und Gallium

Die Legierungen aus insgesamt ca. 25 Gramm Elektrolyt-Kupfer (99,98 Gew.-% Cu), Reinzinn (99,99 Gew.-% Sn) und Reinindium (99,99 Gew.-% In) wurden unter 350 Torr Argonatmosphäre im Lichtbogenofen in einer wassergekühlten Cu-Kokille erschmolzen. Da sich Indium nur langsam in Kupfer löst, wurden alle Chargen 3 - 4 mal gedreht und erneut geschmolzen. Die letzte Schmelze erfolgte in einer rinnenförmigen Kokille, so daß jeweils ca. 50 mm lange Bronzestäbe mit 8 mm Durchmesser entstanden. Die Gesamtschmelzverluste betrugen zwischen 2 und 4 Gew.-%. Nach einer Homogenisierungsglühung 115h/650 °C im evakuierten Quarzrohr wurden die Stäbe in Wasser abgeschreckt. Das hierdurch erhaltene Gefüge und deren Härte HV 5 nach dem Abschrecken sowie die insgesamt hergestellten Bronzen sind in Abb. 4 dargestellt. Da sich die beiden binären Systeme Kupfer-Zinn⁴³⁾ und Kupfer-Indium⁴⁴⁾ auf der Seite des Kupfers sehr ähnlich sind - es treten jeweils der Cu-Mischkristall α und die peritektisch gebildete, nicht unterkühlbare β -Phase auf - gibt es bei 650 °C auch in der ternären Kupferecke CuSnIn nur die Phasengebiete α , $\alpha+\beta$ und β . Die Zuordnung der untersuchten Legierungen zu den drei bei 650 °C auftretenden Phasengebieten ist bereits durch die Härtewerte HV 5 leicht möglich, da sich die β -Anteile beim Abkühlen durch 2 eutektoidische Reaktionen $\beta \rightarrow \alpha + \gamma$ und $\gamma \rightarrow \alpha + \delta$ in die außerordentlich harte δ -Phase umsetzen. Die δ -Phase ist der härtende Gefügebestandteil und unter technischen Abkühlbedingungen bis Raumtemperatur stabil.

Bei Legierungen der α -Phase beträgt die Härte HV 5 115, bei solchen des $\alpha+\beta$ (δ)-Gebiets $120 \leq HV 5 \leq 300$. Reine β (δ)-Legierungen weisen eine Härte HV 5 von mehr als 300 auf.

Die Grenze der Kaltverformbarkeit ist nahezu identisch mit der α -Phasengrenzlinie bei 8 At.-% = 14 Gew.-% Sn. Indiumhaltige $\alpha + \beta$ -Legierungen mit geringen β (δ)-Anteilen dagegen

können noch kaltverformt werden (Abb. 4 und 5).

CuSnIn-Bronzen (8,1 At.-% Sn, 0,15 At.-% In) mit Zusätzen von je 0,15 At.-% Ge, Al, Ga oder Si konnten bei 650 °C nicht warmgewalzt werden. Bei Sn-Bronzen mit Zusätzen von Indium und Silizium wird die Kaltverformbarkeit durch den Siliziumzusatz stark vermindert. Während die Bronzen mit 7,75 At.-% = 13,6 Gew.-% Sn mit 0,5 At.-% = 0,2 Gew.-% Si und 0,15 At.-% = 0,25 Gew.-% In bzw. 0,5 At.-% = 0,85 Gew.-% In nicht kaltverformbar sind, konnte mit den Bronzen

$\text{Cu}_{0,9160}\text{Sn}_{0,0775}\text{In}_{0,0050}\text{Si}_{0,0015} = \text{CuSn13In0,85Si0,06}$ und
 $\text{Cu}_{0,9160}\text{Sn}_{0,028}\text{In}_{0,028}\text{Si}_{0,028} = \text{CuSn5In5Si1}$ ein Verbunddraht mit Niob nach dem im folgenden beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

4.1. Drahtherstellung und Reaktionsdiffusion

Zur Drahtherstellung konnte auf Erfahrung aus früheren Untersuchungen 28) 29) 30) aufgebaut werden. Die besten Ergebnisse hinsichtlich Rißfreiheit, Oberflächenbeschaffenheit und Rundheit des Niobkerns brachte das folgende Verfahren:
Die homogenisierten Gußstäbe wurden bei 650 °C in ca. 16 Stichen auf 3,3 mm Durchmesser kalibergewalzt. Wegen der trotz Schnellgang starken Abkühlung erfolgte nach jedem Stich eine Zwischenglühung bei 650 °C von 1 Minute Dauer. Nach dem letzten Stich wurden die Stäbe von Walztemperatur abgeschreckt und auf 3,0 mm Durchmesser kaltgezogen. Aus den so erhaltenen etwa 20 - 30 cm langen Bronzestäben wurden jeweils 1 bis 2 60 mm lange Abschnitte mit sauberer Oberfläche entnommen und mit Hilfe von überlangen Spiralbohrern an einer Stirnseite mit einem zentralen Sackloch von 32 x 1,0 mm Ø zur Aufnahme des Niobkerndrahtes versehen. Nach Weichglühen im Vakuum wurde der Bronzestift nochmals ohne Schmiermittel nachgebohrt. Zur Herstellung des Niob-Kerndrahts wurde Niob-Granulat (2-10 mm) in Reaktorqualität (99,7 Gew.-%) dreimal im Elektrostrahlöfen umgeschmolzen und durch Kalthämmern zu 1 mm Ø Runddraht ohne Zwischenglühung verarbeitet. Die Härte HV 5 des fertigen Kerndrahts betrug ca. 90.

Der abgeschmirgelte und mit Ultraschall gereinigte Niob-Kerndraht ließ sich am einfachsten in das Sackloch einbringen, wenn sich der Bronzestift in einem Bohrfutter drehte. Dadurch konnte der Niobkern sehr genau eingepaßt und eine gute Verbindung zwischen Niob und Bronze erreicht werden. Unmittelbar nach dem Einsetzen des Niobkerns erfolgte der erste Stich von 15 % Querschnittsabnahme auf 2,77 mm $\varnothing$ durch Ziehen. Bis zum Durchmesser von 2,0 mm wurde in Schritten zu 15 % mit Rekristallisationsglühung im Vakuum von 10 Min / 650 °C - 450 °C gezogen. Ab 2 mm Durchmesser erfolgte die Rekristallisation bei 450 °C (10 Minuten), der Umformgrad zwischen 2 Glühungen betrug nur noch 10 %.

Endprodukt war jeweils ein ca. 4 m langer CuSnIn/Niob-Verbunddraht mit Durchmesser $D = 0,36$ mm. Die Reaktionsglühung zur Bildung der A 15-Schicht an der Grenzfläche zwischen Niob und Bronze in den Verbunddrähten erfolgte im evakuierten Quarzrohr. Die beobachteten Schichtdicken von 1 - 50 μm wurden unter dem Mikroskop ausgemessen. An mindestens 2 Querschliffen eines Drahtes wurde die Schichtdicke je 4x im Winkelabstand von 90 ° bestimmt. Der aus den so gewonnenen 8 Meßwerten gebildete Mittelwert wurde in die Abb. 6 und Abb. 7 eingezeichnet. Bei einem Mittelwert von z. B. 30 μm traten Abweichungen bis $\pm 8 \mu\text{m}$ auf, da die Begrenzung der Schichten nicht immer glatt verläuft. Andere Versuche im evakuierten Quarzrohr mit Cu/Nb-Verbunddraht, der über die Gasphase mit Zinn (Sn+In, Sn+Ga, Sn+Si) reagierte, werden in Kap. 5 beschrieben.

4.2 Messung der Übergangstemperatur T_c

Eine bereits früher ²⁹⁾ beschriebene Meßbrücke wurde so verbessert, daß für die gleiche Probe gegenüber früher ein ca. 40 x stärkeres Meßsignal erhalten wird. Das Schalt-schema zeigt Abb. 8. In einem Kupferblock als Temperatursgleichkörper und Probenhalter (Abb. 9) befinden sich 16 Meßspulen ($n = 7000$) mit 15 Proben im Spulinnenraum (12 x 2,3 mm $\varnothing$). Die 16. Spule wird leer als Vergleichsspule mit jeweils einer Probenspule und zwei 10-fach Potentiometern über einen Meßstellenumschalter zu einer Wheatstone-Brücke geschaltet. Das

Brückensignal wird dem Y-Eingang eines XY-Schreibers zugeführt. Der Abgleich der Brücke erfolgt sowohl resistiv als auch kapazitiv (Phasenwinkel) oberhalb von T_c . Die Änderung der relativen Permeabilität der Probe beim Übergang in den supraleitenden Zustand führt zu einer Verstimmung der Brücke. Durch motorgesteuertes langsames Auf- oder Abbewegen des Kupferblocks im Temperaturgradienten über dem Spiegel des flüssigen Heliums können alle erforderlichen Temperaturen von 4,2 K bis 20 K eingestellt werden. Die Temperaturerhöhung infolge der Abdampftrate beträgt ca. 1 mK/sec. Die gegenüber der früher verwendeten Apparatur ebenfalls verbesserte Temperaturmessung erfolgte mit einer im Kupferblock eingebauten Siliziumdiode, welche mit hochkonstantem Durchlaßstrom $I_D = 10 \mu A$ ($\Delta I/I \sim 0,04 \%$) betrieben wird. Die an der Diode abfallende Spannung ($U_{\max} = 2$ Volt) wird über ein Kompensationsdigitalvoltmeter dem X-Eingang des XY-Schreibers zugeführt. Die Temperatureichung wird mit einer Tabelle mit 40 Eichpunkten im Bereich von 4,000 K bis 25,000 K vorgenommen. Die Eichpunkte der verwendeten Diode wurden am NBS auf 10^{-4} für $I_D = 10,000 \mu A$ ermittelt. Genügt eine Genauigkeit von 0,1 K, so ist die Eichkurve Temperatur/Spannung im Bereich von 8 K bis 20 K linear. Die Empfindlichkeit beträgt ca. 50 mV/ K.

4.3 Messung des kritischen Stromes I_c in Abhängigkeit vom äußeren Magnetfeld B

Zur Bestimmung des kritischen Stromes I_c der Verbunddrähte in Abhängigkeit von einem äußeren Magnetfeld B diente die Anordnung der Abb. 10. Magnetfelder bis 10 Tesla wurden in einer supraleitenden Doppelspule (Fa. Siemens) auf NbTi- bzw. Nb₃Sn-Basis erzeugt. Spule und Probe befanden sich während der Messung in einem gemeinsamen LHe-Bad. Die Messungen bei höheren Magnetfeldern bis 18,4 Tesla erfolgten teils am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Grenoble/Frankreich und teils am Francis Bitter National Magnet Laboratory in Cambridge/USA mit den dort zur Verfügung stehenden normalleitenden 10 MW-Bitter-Magneten.

Den Probenstrom bis ca. 120 A lieferte ein Gleichstrom-generator. Über einem Shunt R_s wurde eine dem Probenstrom proportionale Spannung abgegriffen und dem X-Eingang eines XY-Schreibers zugeführt.

Zur Bestimmung des kritischen Stroms dienten 2 an der Biegung der Probe angelötete Spannungsabgriffe, an denen eine auftretende Spannung von ca. $5 \mu\text{V}$ den kritischen Strom I_c definierte. Dieses Spannungssignal wurde über den Y-Eingang des Schreibers aufgezeichnet. Bei konstanter Magnetfeldstärke wurde der Probenstrom so lange erhöht, bis bei Erreichen des kritischen Stromes I_c eine automatische Abschaltung des Probenstroms erfolgte.

Entsprechend der Verwendung eines einfachen haarnadelförmig gebogenen Probendrahts stellt die so erhaltene $I_c(B)$ -Kurve dessen sog. 'short sample characteristic' dar.

5. Ergebnisse und Diskussion der A 15-Schichtenbildung nach der Reaktionsdiffusion der Verbunddrähte

In Ergänzung früherer Untersuchungen³⁰⁾ über den Einfluß von Zusätzen auf die Bildung von Nb_3Sn -Diffusionsschichten wurden ca. 20 mm lange Abschnitte von Niob/Kupfer-Manteldrähten (ca. 1 mm $\varnothing$) zusammen mit einer gleich schweren Menge Reinzinn bzw. Reinzinn mit 1,0 Gew.-% Ge, Si oder In in je ein gemeinsames evakuiertes Quarzrohr ohne gegenseitige Berührung eingeschmolzen. Nach einer Reaktionsglühung von 24 h/785 °C kann bei allen Proben eine Nb_3Sn -Diffusionsschicht beobachtet werden (Abb. 11), da sich der Kupfermantel der Drähte bei der Reaktion in der Zinnatmosphäre vollständig zu einer Cu-Sn-Bronze umgesetzt hat, die bei der Reaktionstemperatur von 785 °C als Schmelze vorliegt und gemäß Abb. 2 mit der Phase Nb_3Sn in einem Zweiphasengleichgewicht steht. Die Nettozusammensetzung der Bronze vor der Reaktion entspricht etwa der Zusammensetzung der ϵ -Phase Cu_3Sn mit ca. 40 Gew.-% Sn mit einer Härte HV 0,05 $\approx$ 500. Da die Reaktion zu Nb_3Sn über die Schmelze verläuft, liegen die erzielten Schichtdicken von 15 μm mit Ge-Zusatz, 20 μm ohne Zusatz, 30 μm mit Si-Zusatz und 35 μm mit In-Zusatz nach 24 h/785 °C in der gleichen

Größenordnung wie die Schichtdicken, die in den Bronze/Niob-Verbunddrähten mit geringerem Zinngehalt (14 Gew.-% Sn) erst nach 100 h bei der gleichen Reaktionstemperatur erreicht werden. In Übereinstimmung mit den früheren Ergebnissen ³⁰⁾ wird auch bei der Bildung von Nb₃Sn über die Schmelze durch Zusatz von Germanium das Schichtenwachstum gegenüber der zusatzfreien Bronze vermindert. Das schnellere Schichtenwachstum indiumhaltiger Bronze/Niob-Verbunddrähte wurde deshalb genauer untersucht.

Die Bildung der A 15-Schicht über eine Diffusion zwischen 2 festen Körpern wird von folgenden Faktoren beeinflusst:

- 1) Diffusionsgeschwindigkeit von Zinn in der Bronze
- 2) Diffusionsgeschwindigkeit von Zinn in Nb₃Sn
- 3) Bildungsgeschwindigkeit von Nb₃Sn in der Wachstumsebene
- 4) Anwesenheit weiterer Elemente (z. B. Kupfer, Indium)

Da diese Faktoren temperatur- und/oder konzentrationsabhängig sind, - die Sn-Konzentration der Bronze vermindert sich im Laufe der Zeit - ist eine strenge Herleitung eines Schichtenwachstumsgesetzes sehr schwierig.

Das für reine Volumendiffusion gültige parabolische Wachstumsgesetz

$$\text{Schichtdicke (t)} \sim t^{0,5} \quad T = \text{const.}$$

kann auch auf die Bildung einer neuen Phase angewendet werden, wenn man annimmt, daß die Diffusion von Zinn hauptsächlich entlang der Korngrenzen und weniger durch das Korninnere erfolgt und wenn die Diffusionsgeschwindigkeit von Zinn und nicht die Nb₃Sn-Phasenbildungsgeschwindigkeit den Diffusionsprozeß bestimmt ⁴⁵⁾. Die dieser theoretischen Betrachtung zugrundeliegenden Voraussetzungen sind jedoch nicht während der gesamten Reaktionszeit erfüllt.

Zu Beginn der Reaktion ist der "Zinntransportstrom" bei der Diffusion so groß, daß die Wachstumskinetik nicht durch Diffusion begrenzt wird. Dadurch kann der Exponent im Schichtenwachstumsgesetz größer als 0,5 bis maximal 1 werden, wenn im CuSn/Nb-Verbund noch genügend Zinn zur Verfügung steht und noch keine den Zinntransport hemmende, ausreichend dicke

Nb_3Sn -Schicht gebildet ist.

Ist dagegen die Phasenbildungsgeschwindigkeit sehr klein, tritt Kornvergrößerung in der Nb_3Sn -Phase als ein merklicher Anlaßeffekt ein. Dies bewirkt, daß der Volumenanteil der Korngrenzen und damit der Zinntransport zur Wachstumsfläche vermindert wird. Nach langen Diffusionszeiten kann außerdem eine Zinnverarmung der Bronze auftreten. Dadurch erfolgt das Schichtenwachstum langsamer, der Exponent im Wachstumsgesetz wird kleiner als 0,5.

5.1 Einfluß von Indium auf das Zeitgesetz des A 15-Schichtdickenwachstums (Einfluß eines zusätzlichen Si-Gehalts)

Die Ergebnisse der Schichtdickenmessungen nach der Glühung bei 785 °C zeigt Abb. 6. Für das Wachstums-Zeitgesetz werden Exponenten von 0,75 beim Verbund $\text{CuSn}_{14}\text{In}_{2,0}/\text{Nb}$ bis 0,36 für den Verbund $\text{CuSn}_{10}\text{In}_{10}/\text{Nb}$ beobachtet. Außerdem ändert sich der Exponent mit der Glühzeit.

Für kurze Glühzeiten bis etwa 50 h wächst die Nb_3Sn -Schicht stärker als $\sim t^{0,5}$, etwa mit $\sim t^{0,75}$, solange an die Wachstumsfront mehr Zinn herandiffundieren kann, als gleichzeitig in die Phase Nb_3Sn eingebaut wird. Obwohl das Wachstumsgesetz für alle untersuchten Anteilverhältnisse Sn/In in der Bronze hier annähernd gleich ist, hängt die absolute Schichtdicke deutlich von diesem Verhältnis der Konzentrationen ab. Ein relativer Indiumanteil von mehr als 30 Gew.-% bewirkt wegen des geringen Zinngehalts die geringsten Schichtdicken ²⁵⁾.

Bei Glühzeiten zwischen 50 h und 100 h bei 785 °C verlangsamt sich die Schichtenwachstumsgeschwindigkeit entsprechend $\sim t^{0,36}$. Der Übergang zum langsamen Wachstum hängt stark vom Indiumanteil der Bronze ab.

Während für die indiumreichen Sn-Bronzen der Übergang bereits nach 50 - 60 h erfolgt, tritt bei $\text{CuSn}_{14}\text{In}_{2,0}$ erst nach ca. 100 h die Begrenzung der Wachstumsgeschwindigkeit infolge unzureichender Zinnzufuhr auf. Dies läßt vermuten, daß bei diesem Indiumzusatz bis 100 h Diffusionszeit genügend Korngrenzen in der Nb_3Sn -Phase für den Zinntransport vorhanden

sind und die Einbaugeschwindigkeit das Schichtenwachstum begrenzt. Die entsprechend kleinere Korngröße der A 15-Phase trägt zur Erhöhung der Flußverankerungskraft bei, wie Messungen der kritischen Stromstärke bestätigen.

Verstärktes Schichtenwachstum als Folge vermuteter Makrorisse nach ca. 100 h Diffusionszeit bei 785 °C (entsprechend 10 - 20 µm Schichtdicke), wie es an CuSn 15/Nb und Verbunddrähten mit Zusätzen von Ag, Au und Ge ²⁷⁾ beobachtet wurde, konnte bei den indiumhaltigen Verbunddrähten nicht festgestellt werden. Vielmehr vermindert sich die Wachstumsrate mit dem Indiumzusatz, wie Messungen der Nb₃Sn-Schichtdicke in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur bei konstanter Reaktionszeit ergaben. Abb. 7 zeigt für die Zusätze von 0,5 - 2,0 Gew.-% In zu CuSn14/Nb, daß die Aktivierungsenergie Q für das Nb₃Sn-Schichtenwachstum entsprechend der Gleichung

$$Q = -k \cdot \frac{\partial}{\partial T} \cdot \ln d_p$$

k = Boltzmannkonstante
d_p = Nb₃Sn-Schichtdicke nach 100 h
T = Reaktionstemperatur

in Übereinstimmung mit 0,54 eV für einen 20 h Wachstumsprozeß mit einer binären Bronze CuSn10 und Niob mit dem Indiumgehalt von 1,0 auf 1,9 eV zunimmt ⁴⁵⁾.

Zusatz von 0,06 Gew.-% Silizium zu CuSn13In0,85/Nb vermindert die A 15-Schichtdicke nach der Reaktionsdiffusion 100 h/785 °C von 18 µm auf 5 µm.

5.2 Zusammensetzung und Aufbau der A 15-Diffusionsschichten (Elektronenstrahlmikroanalyse und Rasterelektronenmikroskopie)

Die Zusammensetzung der Diffusionsschichten wurde mit Hilfe der Elektronenstrahlmikroanalyse untersucht. Da der anregende Elektronenstrahl nur auf ca. 1-2 µm Ø fokussiert werden konnte, wurden nur die durch 100 h Glühen bei 785 °C erzeugten Schichten analysiert. Die hierbei erhaltenden Schichtdicken sind für alle Bronzen größer als das zur Emission charakteristischer Röntgenstrahlung angeregte Volumen, so daß Randeffekte das Meßergebnis nicht beeinflussen. Zur Analyse der Elemente

Cu, Nb, Sn und In wurden ihre folgenden charakteristischen Wellenlängen verwendet:

Element	Wellenlänge ($\text{\AA}$)	Grad	Kristall
Kupfer	1,53740	44,58	LiF
Niob	5,7125	33,20	Glimmer
Zinn	3,5926	48,36	PET
Indium	3,7643	51,05	PET

Als günstigste Anregungsspannung erwies sich 25 kV, da hier der Kupfergehalt der Bronze dem theoretischen Wert in Gew.-% am nächsten kam. Eine Korrektur des Kupfergehalts ist lediglich bei Konzentrationen von mehr als 15 Gew.-% Zinn+Indium erforderlich.

Als 100 Gew.-%-Vergleichswert für Niob wurde die im Inneren des nicht reagierten Niobkerns der Proben gemessene Intensität herangezogen. Damit ergeben sich für den Niob-Gehalt der Diffusionsschichten Konzentrationsintervalle von 60 - 80 Gew.-% Niob. Die Anwesenheit der Gehalte an Indium in der Bronze (0,5 - 1,0 Gew.-%) konnte nachgewiesen werden. Den senkrecht zu den Diffusionsschichten in einigen CuSnIn/Niob-Verbunddrähten gemessenen Konzentrationsverlauf zeigen die Abb. 12 bis 20 für die Glühung 100 h/785 °C und Abb. 21 und 22 für die Glühung 1000 h/785 °C. Da die Diffusionsschichten neben Niob und Zinn offensichtlich weder Indium noch Kupfer in mit der Elektronenstrahlmikroanalyse nachweisbarer Konzentration enthalten, kann die erforderliche Korrektur des Zinngehalts in der Diffusionsschicht in der folgenden Weise vorgenommen werden:

Da die A 15-Diffusionsschicht zwischen 70 und 78 Gew.-% Niob und 30 - 22 Gew.-% Zinn enthalten kann und die Niobkonzentration annähernd richtig wiedergegeben wird, muß der in der Diffusionsschicht gemessene Wert der Zinnkonzentration mit einem Korrekturfaktor versehen werden. Dieser Faktor beträgt bei allen untersuchten Schichten 1,52 bis 1,67. Mit dieser Korrektur der Zinnkonzentration, die in den Abb. 12 bis 22 nicht vorgenommen wurde, wird in allen drei Bereichen der Verbunddrähte, nämlich Bronze, A 15-Schicht und Niob

eine Gesamtkonzentration von annähernd 100 Gewichts-Prozent erhalten.

Die Konzentrationsprofile der Abb. 12 bis Abb. 22 können in 4 charakteristische Gruppen in Abhängigkeit vom Indiumgehalt der Bronze eingeteilt werden.

1) Bei sehr kleinem Indiumgehalt der Bronze bis etwa 1 Gew.-% Indium (Abb. 12 - 15) ist zwar die Zinnkonzentration innerhalb der Diffusionsschicht relativ konstant über die Dicke der Schicht, die entsprechende Niobkonzentration steigt jedoch von 60 Gew.-% an der Grenze zur Bronze auf 80 Gew.-% an der Grenze zum Niobkern an und geht teilweise ohne Konzentrationsprung kontinuierlich auf den 100 %-Wert des Kerns über (Abb. 12, 14, 15). Entsprechend dem Verlauf der Konode im Zweiphasengebiet $\text{Nb}_3\text{Sn} + \alpha + (\beta)\text{-Cu}$ im System CuSnNb ist diese Zinnverarmung der A 15-Diffusionsschicht auf eine Zinnverarmung der Bronze zurückzuführen. Im Verlauf der Diffusionszeit verschiebt sich in Abb. 3 der Diffusionsweg nach links ($\text{K1} \rightarrow \text{K2}$) zu geringeren Zinnkonzentrationen bzw. höheren Niobgehalten.

Einen weiteren Hinweis auf die inhomogene Zusammensetzung der Nb_3Sn -Schicht liefern die Bruchflächen der Verbunddrähte $\text{CuSn}_{14}\text{In}_{0,5}/\text{Nb}$ (Abb. 24 d) und $\text{CuSn}_{14}\text{In}_{0,85}/\text{Niob}$ (Abb. 25 f). Nach der Diffusionsreaktion 100 h/785 °C wurde die verbliebene Bronzehülle mit Salpetersäure abgeätzt und die Drähte in Längsrichtung zerrissen. Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen der Bruchflächen zeigen in beiden Fällen innerhalb der Diffusionsschicht einen beim Zerreißen entstandenen Riß in tangentialer Richtung.

2) Bei höherem Indiumgehalt der Bronze (2 - 4 Gew.-%) bleiben innerhalb der A 15-Schicht sowohl die Zinnkonzentration als auch die Niobkonzentration konstant und springen an den Phasengrenzen innerhalb der Meßgenauigkeit auf die entsprechenden Werte der benachbarten Phasen (Abb. 16 und 17). Entsprechend dem höheren Zusatz von 2 - 4 Gew.-% In zur Bronze muß das schematisierte Diagramm der Abb. 3 dreidimensional zum quaternären System CuSnNbIn in tetraedrischer Dar-

stellung erweitert werden. Die Punkte K1 und K2 der Ausgangskonzentrationen des Systems CuSn verschieben sich dadurch in Abb. 3 zum Betrachter hin nach oben und entsprechend dem Indiumgehalt nach rechts. Die β -Cu-Phase steht bei 785 °C weder im Randsystem CuNbIn noch im System NbSnIn (Abb. 31) im Gleichgewicht und im System CuSnIn (Abb. 29) vermutlich nur bis zu Indiumkonzentrationen von ca. 1 Gew.-% In. Das Zweiphasengebiet β -Cu + Nb₃Sn des Systems CuSnNb (Abb. 3) kann deshalb bei 785 °C ebenfalls nur bis ca. 1 Gew.-% In im Gleichgewicht sein. (Für höhere Indiumkonzentrationen wird ein 3-Phasengebiet β -Cu + Nb₃Sn + Schmelze vermutet). Dadurch trifft die Phasengrenzlinie zwischen dem 2-Phasengebiet Nb₃Sn + α -Cu und dem 3-Phasengebiet Nb₃Sn + α -Cu + β -Cu im quaternären System CuSnNbIn bei einer höheren Zinnkonzentration auf den Phasenraum Nb₃Sn als im ternären System CuSnNb. Die den Diffusionsweg bestimmenden Konoden werden mit der Phasengrenzlinie nach rechts (Abb. 3) zu höheren Zinngehalten der Phase Nb₃Sn verschoben. Dadurch verschiebt sich die Gleichgewichtskonzentration an der Grenzfläche (bei B in Abb. 3) des 2-Phasengebiets α -Cu + Nb₃Sn mit dem Nb₃Sn-Phasengebiet. Da diese Erhöhung umso stärker ist, je größer der relative Indiumanteil (bezüglich Zinn) in der CuSnIn-Bronze ist, folgt aus der Zinnverarmung der CuSnIn-Bronze durch Nb₃Sn-Bildung keine Sn-Verarmung von Nb₃Sn zum Niobkern hin, wie dies bei den sehr kleinen Indiumzusätzen bis ca. 1 Gew.-% In gemessen wurde.

Entsprechend der homogeneren Zusammensetzung der Nb₃Sn-Diffusionsschicht zeigt die Bruchfläche des Verbunds CuSn14In2/Nb keinen tangentialen Riß nach dem Zerreißen der abgeätzten Probe (Abb. 30 a), vielmehr hat sich die Nb₃Sn-Schicht vom unreaktierten Nb-Kern gelöst, ohne dabei selbst zu brechen.

3) Bei noch höherem Indiumgehalt schmilzt die CuSnIn-Bronze bei 785 °C entsprechend Abb. 29 auf. Nach der Glühung bei 785 °C wird deshalb eine zweiteilige Diffusionszone bei CuSn10In10/Nb, CuSn5In10/Nb und CuIn15Sn5/Nb beobachtet (Abb. 18, 19, 20). Wie die rasterelektronenmikroskopische Untersuchung der abgeätzten CuSn10In10/Nb-Verbunddrähte (Abb. 26 a-d) zeigt, bilden sich an der Grenzfläche zur Bronze

hin bis zu 15 μm große Nb_3Sn -Kristallite, die weder Kupfer noch Indium nachweisbar enthalten. Bei einer Glühzeit von über ca. 300 h bei 785 $^{\circ}\text{C}$ sind die Kristallite so groß, daß sie sich gegenseitig berühren und eine zusammenhängende Schicht bilden (Abb. 23 a-c). Auch bei den Verbunddrähten CuIn10Sn5/Nb und CuIn15Sn5/Nb werden an der Grenzfläche zum Niobkern alle beteiligten Elemente Nb, Cu, Sn und In nachgewiesen (Abb. 19 und 20). Das Schliffbild (Abb. 23 d-i) zeigt zwei Phasen fein verteilt, wovon die eine (dunkel) mit dem Nb_3Sn -Kristalliten farbgleich ist und die andere (hell) mit der Bronze. Da Niob nicht in der Bronze nachgewiesen wurde und Kupfer und Indium nicht im Nb_3Sn und Niob, kann man daraus schließen, daß es sich bei dieser Schicht um ein 2-Phasengebiet von Nb_3Sn und einer Indium(Zinn)-Bronze handelt. Da die Phasenanteile sehr fein verteilt sind, ist eine analytische Trennung mit der Elektronenstrahlmikroanalyse nicht mehr möglich. Als Meßergebnis wird im Konzentrationsprofil ein niedrigerer Niob-Gehalt angezeigt, als er der Phase Nb_3Sn entspricht. Andererseits ist der Kupfer- und Indiumgehalt der Indium(Zinn)-Bronze ebenfalls zu niedrig wiedergegeben. Berücksichtigt man das Verhältnis von Kupfer zu Indium allein, so errechnet sich daraus eine Kupfer-Indium-Bronze der Zusammensetzung CuIn30 , unter der Annahme, daß sämtliches Zinn in der Nb_3Sn -Phase gebunden ist.

Mit zunehmender Glühzeit bei 785 $^{\circ}\text{C}$ wächst der Anteil der Phase Nb_3Sn an dieser 2-phasigen Diffusionsschicht. Nach ca. 1000 h besteht die Diffusionsschicht praktisch nur noch aus der Phase Nb_3Sn . Die Konzentration an Niob und Zinn sowohl im Gebiet der Einkristalle als auch in der ehemaligen 2-Phasenzone hat sich einander angeglichen. Kupfer und Indium sind in der Diffusionszone nicht mehr nachzuweisen (Abb. 21).

4) Eine Reaktionsglühung 100 h/700 $^{\circ}\text{C}$ zwischen der Indium-bronze CuIn15 und Niob führt nicht zur Ausbildung einer Diffusionsschicht (Abb. 28). Bei dem Verbunddraht CuIn20/Nb konnte nach 70 h/1000 $^{\circ}\text{C}$ im evakuierten Quarzrohr die Rekristallisation des Niobkerns (Abb. 30b, Bronze nach Glühung abgeätzt), jedoch keine Diffusionsschicht festgestellt werden.

Silizium aus dem Quarzrohr dagegen reagierte mit Niob zu Niob-Silizid und bildete in Abb. 30b sichtbare eckige Kristallite. Diese Silizidbildung kann auch beobachtet werden, wenn die Sn-Bronze 0,2 Gew.-% Silizium enthält ³⁰⁾. Indium konnte bei der in Abb. 30 b gezeigten Probe mit Hilfe der energiedispersiven Röntgenanalyse (EDAX) weder im rekristallisierten Niob (rund) noch im Niob-Silizid (eckig) nachgewiesen werden. Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit früheren Untersuchungen, bei denen gefunden wurde, daß die A 15-Phase Nb_3In unter Normaldruck metastabil ist ⁴⁶⁾ und nur unter Hochdruck von ca. 30 kbar oberhalb von 900 °C herstellbar ist ⁴⁷⁾.

Aus diesen Ergebnissen und anderen bei 785 °C und 1000 °C mit Indium und Niob durchgeführten Diffusionsversuchen und aus den dabei gemessenen Übergangstemperaturen des Niob kann deshalb geschlossen werden, daß es unter Normaldruck bei diesen Temperaturen weder eine Niob-(In)-Mischkristallbildung noch eine intermetallische Verbindung Niob-Indium gibt.

Bei Zusatz von 1 Gew.-% Zinn zu CuIn14-Bronze jedoch kommt es nach 1000h/785 °C Diffusionsglühung wieder zur Bildung einer Diffusionszone der Zusammensetzung Nb_3Sn , ohne daß Indium in dieser Diffusionsschicht gefunden wird (Abb. 22). Zum Vergleich zeigt Abb. 30 c den Niobkern des Verbunddrahtes CuIn10Sn10/Nb, dessen Bronze ohne vorherige Reaktionsglühung abgeätzt wurde. Während der Drahtherstellung hat sich bereits durch die Rekristallisationsglühungen zwischen 400 °C und 500 °C Nb_3Sn gebildet.

5.3. Diffusionswege im quaternären System Niob-Zinn-Indium-(Kupfer) bei 785 °C

Einer durch isotherme und isobare Diffusion zwischen zwei Metallen hergestellten Folge von Diffusionsschichten entspricht in ihrer Reihenfolge und Zusammensetzung die Folge der isotherm und isobar durchlaufenden Phasenräume des zugehörigen Phasendiagramms. Da die Phase Nb_3Sn als Diffusionsschicht in einem Verbund von Niob mit einer ternären CuSnIn-Bronze entsteht, sind Schlußfolgerungen auf das quaternäre System CuSnNbIn möglich (Abb. 27). Das wichtigste ternäre Randsystem CuSnNb

ist für die Diffusionstemperatur 785°C in Abb. 2 wiedergegeben. Dieses System enthält neben den Phasen Nb_6Sn_5 und NbSn_2 die A 15-Phase mit einer verschwindenden Löslichkeit für Kupfer und die auch im Randsystem CuSnIn (Abb. 29) bei 785°C im Gleichgewicht stehenden festen Phasen Cu-Mischkristalle $\alpha\text{-Cu}$ und $\beta\text{-Cu}$. Der Existenzbereich der peritektisch gebildeten β -Phase ist dicht unterhalb der peritektischen Temperatur von 798°C klein. Das ternäre Randsystem NbCuIn (Abb. 31 b) ist dadurch charakterisiert, daß sich Niob bei 785°C weder in Kupfer noch in Indium merklich löst. Das ternäre Randsystem NbSnIn (Abb. 31 a) enthält bei 785°C als feste Phasen vermutlich nur Niob und die intermetallischen Nb-Sn-Phasen Nb_3Sn , Nb_6Sn_5 und NbSn_2 , mit vermutlich nicht nachweisbarer Löslichkeit für Indium.

Insgesamt treten also auf der Nb-reichen Seite im quaternären System CuSnNbIn bei 785°C nur die Phasen Nb, Nb_3Sn , $\text{Cu}(\text{SnIn})\text{-Mk}$ und Schmelze auf. Die zugehörigen Phasenräume der festen Phasen Nb und $\text{Cu}(\text{SnIn})\text{-Mk}$ sind wegen der geringen gegenseitigen Löslichkeit in Abb. 27 nicht eingetragen. Der Raum Nb_3Sn dehnt sich nur in Richtung des binären Systems Niob-Zinn aus (18 - 25 At.-% ²⁹⁾, eine Ausdehnung in Richtung auf Kupfer oder Indium ist nicht nachweisbar.

In allen untersuchten CuSnIn /Niob-Verbunddrähten konnte nach hinreichend langer Glühzeit (1000 h) bei 785°C die Phase Nb_3Sn gefunden werden. Deshalb muß der dieser Diffusionsreaktion entsprechende Diffusionsweg im quaternären System CuSnNbIn in allen Fällen aus der in Abb. 27 waagrecht schraffierten Ebene (Dreieck: Nb - $(\text{In}+\text{Sn})=15$ Gew.-%) zum Phasenraum Nb_3Sn dreidimensional herausführen ⁴⁸⁾. Eine zweidimensionale Darstellung ist jedoch in einem quaternären System Niob-Indium-Zinn-(Kupfer) in der Weise der Abb. 32 möglich. Dabei ist die Konzentration der Komponente Kupfer für das binäre Randsystem Sn - In mit ca. 85 Gew.-% konstant angenommen, in der ternären Fläche des Systems jedoch gleich Null, da Kupfer an der Diffusionsreaktion direkt nicht teilnimmt. In diesem quaternären System gibt es die Randsysteme Niob-Indium(Cu)-Schmelze ohne gegenseitige Löslichkeit, Niob-Zinn(Cu)-Mischkristall mit der Phase Nb_3Sn und das System Zinn(Cu)-Misch-

kristall-Indium(Cu)-Schmelze. Da diese indiumreiche Schmelze ebenfalls Zinn enthält, ist die Bildung von Nb_3Sn im Verbunddraht CuSnIn/Nb auf zwei Weisen möglich (Abb. 32):

- (1) Bildung von Nb_3Sn als Feststoffdiffusion aus dem zinnreichen CuSnIr-Mischkristall
- (2) Bildung von Nb_3Sn als Flüssig-Fest-Reaktion aus indiumreicher, aber zinnhaltiger Schmelze, wobei nur Zinn an der Reaktion teilnimmt.

Bei geeignetem Verhältnis In/Sn in der Bronze kann Nb_3Sn über beide Prozesse gleichzeitig gebildet werden, wie z. B. bei CuSn10In10/Nb.

Obwohl an der Reaktion nach (2) ein sehr viel geringerer relativer Zinnanteil beteiligt ist als bei der Reaktion nach (1), können dennoch große Nb_3Sn -Schichtdicken gemessen werden (Abb. 6), da diese Reaktion über die Schmelze mit einer damit verbundenen höheren Diffusionsgeschwindigkeit abläuft. Die höhere Wachstumsgeschwindigkeit zu Beginn der Reaktion ($t < 100$ h Exponent $> 0,5$ in Abb. 6) kann deshalb auch verstanden werden, wenn man annimmt, daß sich die Bronzen CuSn14In1,0 - 2,0 bei $785^\circ C$ bereits dicht oberhalb der Soliduslinie im Gleichgewicht mit einer geringen Menge Schmelze befinden. Am Anfang der Reaktion kann die Nb_3Sn Schicht schnell durch das Zinn aus der - zinnreichen - Schmelze nach (2) wachsen. Dadurch bewegt sich bei konstanter Temperatur das Gleichgewicht auf die Soliduslinie zu. Mit Unterschreiten dieser Linie erfolgt die Bildung der A 15-Phase als Feststoffdiffusion nach (1).

Wie Abb. 33 a und b zeigt, haben sich bei dem Verbunddraht CuSn14In2,0/Nb an der Grenzfläche zur Sn-Bronze einige durch ihre Größe von ca. $5\ \mu m$ deutlich von der übrigen Diffusionsschicht unterscheidbare Nb_3Sn -Kristallite gebildet. Durch Vergleich mit der Abb. 26 kann vermutet werden, daß diese Nb_3Sn -Kristallite innerhalb der ersten 100 h Reaktionszeit ebenfalls über die Bronze-Schmelze entstanden sind. Nach ca. 100 h ist die Schmelze soweit durch die Bildung von Nb_3Sn an Zinn verarmt, daß bei $785^\circ C$ die Soliduslinie unterschritten

wird (Abb. 29). Die Bildung der A 15-Phase läuft dann als Feststoffdiffusion mit gleichmäßigerem Nb_3Sn Kornwachstum weiter (Abb. 33 c + d).

Bei den Bronzen $\text{CuSn}_{10}\text{In}_{10}$, $\text{CuIn}_{10}\text{Sn}_5$ und $\text{CuIr}_{15}\text{Sn}_5$ überwiegt der Anteil an Schmelze bei 785°C . Deshalb können die sich anfangs rasch bildenden bis zu $25\text{ }\mu\text{m}$ großen Nb_3Sn -Kristallite in die bei 785°C teilweise aufgeschmolzene Bronzeumhüllung ungehindert hineinwachsen (Abb. 26). Erst nach sehr langen Zeiten ($\geq 1000\text{ h}$) bei 785°C und bei genügend hoher Ausgangskonzentration an Zinn der Bronze wie bei $\text{CuSn}_{10}\text{In}_{10}$ ist es möglich, daß der Raum zwischen diesen Nb_3Sn -Kristalliten und dem Niob vollständig mit der Phase Nb_3Sn aufgefüllt wird (Abb. 21 und 23 a - c).

6. Ergebnisse und Diskussion der Messung der

Übergangstemperatur T_c von A 15-Phasen in CuSn/Nb - und CuSnIn/Nb -Verbunddrähten

Für kompakte (bulk) Supraleiter wird angenommen, daß einer definierten Zusammensetzung eine definierte Übergangstemperatur Normalleitung/Supraleitung entspricht. Da innerhalb des Homogenitätsbereichs der A 15-Phase Nb_3Sn die Übergangstemperatur T_c von ihrer atomaren Zusammensetzung abhängt, kann die Messung der Übergangstemperatur dazu dienen, Konzentrationsänderungen bei einer bestimmten Reaktionstemperatur zu bestimmen. Umgekehrt kann die genaue Kenntnis des Nb_3Sn -Zustandsfelds Hinweise für den maximal erreichbaren Wert von T_c liefern 38) 49).

Die Übertragung auf eine Feststoffdiffusion setzt voraus, daß die Einstellung eines thermodynamischen Gleichgewichts zwischen Bronze und Niob möglich ist. Dies hängt von der Diffusionstemperatur und der Diffusionszeit ab.

Um den maximal möglichen T_c -Wert von Nb_3Sn zu erreichen, muß bei der Diffusionstemperatur eine entsprechende Bronze mit einer diesem T_c -Wert entsprechenden Stöchiometrie der Nb_3Sn -Phasen im Gleichgewicht sein. Für Nb_3Sn wird angenommen, daß die exakte 3:1 Stöchiometrie den optimalen T_c -Wert von $18,05\text{ K}$ aufweist 6).

6.1. Einfluß der Zinnkonzentration in Sn-Bronzen auf die Übergangstemperatur T_c von CuSn/Nb-Verbunddrähten

Die für Nb_3Sn maximal mögliche Übergangstemperatur von ca. 18 K kann für die Zinnkonzentrationen zwischen 13 und 15 Gew.-% in der Bronze nach 100 h bei 785 °C erreicht werden (Abb. 34). Eine Verlängerung der Glühzeit bei CuSn15/Nb auf 1000h (ausgefülltes Symbol in Abb. 34) bei 785 °C bewirkt zusätzlich noch eine Verkleinerung des Übergangstemperaturintervalls. Aufgrund der 10-fach längeren Reaktionszeit beträgt bei CuSn15/Nb die Nb_3Sn -Schichtdicke ca. 34 μm gegenüber ca. 20 μm bei CuSn13/Nb und 22 μm bei CuSn14/Nb. Es wird deshalb vermutet, daß die Verminderung der Übergangstemperatur von CuSn15/Nb gegenüber CuSn14/Nb auf mechanische Spannungen infolge der größeren Schichtdicke zurückgeführt werden muß.

Bei dem Verbund CuSn12/Nb wird nach 100 h/785 °C zwar eine sehr hohe obere Übergangstemperatur T_{co} gemessen. Die Übergangskurve ist jedoch zu tiefen Temperaturen hin sehr ausge dehnt, so daß ihr 50 %-Wert eine mittlere Übergangstemperatur T_{cm} von 17,2 K ergibt. Entsprechend dem geringeren Sn-Gehalt der Bronze befindet sich bei 785 °C die Nb_3Sn Phase ebenfalls mit einem geringeren Zinngehalt und einer entsprechend verminderten Übergangstemperatur im Gleichgewicht.

Die bei 200 h/600 °C hergestellten Schichten weisen eine Verbreiterung des Übergangstemperaturintervalls nach höheren Temperaturen auf. Dies deutet darauf hin, daß es innerhalb der supraleitenden Schicht Bereiche gibt, deren Zusammensetzung für T_c günstiger ist als die der Gleichgewichtskonzentration entsprechende Zusammensetzung. Nach 200 h Glühzeit bei 600 °C (Schichtdicke 1 - 2 μm) kann jedoch angenommen werden, daß die dem Verlauf der Konoden des Zweiphasengebiets α -Cu + Nb_3Sn entsprechende Gleichgewichtskonzentration der Nb_3Sn -Phase erreicht ist. Da die Übergangstemperaturen der bei 600 °C diffundierten Verbunddrähte deutlich niedriger sind als die der bei 785 °C diffundierten Drähte, muß eine entsprechend niedrigere Sn-Konzentration der Nb_3Sn -Phase bei 600 °C mit den untersuchten Bronzen CuSn13 - CuSn15 im Gleichgewicht sein.

Der Einfluß des Zinngehalts der Sn-Bronzen auf T_c im Bereich der Sättigung des CuSn-Mischkristalls (13 - 15 Gew.-% Zinn) ist sowohl bei 100 h/785 °C als auch bei 200 h/600 °C gering, da in diesem Sn-Konzentrationsbereich genügend Zinn zur Bildung von Nb_3Sn zur Verfügung steht und andere Prozeßparameter wie Zeit und Temperatur einen stärkeren Einfluß auf T_c haben

6.2. Einfluß der Diffusionstemperatur und -zeit auf die Übergangstemperatur T_c von CuSnIn/Nb-Verbunddrähten

Im Bereich hoher Zinnkonzentrationen (14 Gew.-% Sn) im CuSn-Mischkristall steigt die Übergangstemperatur der Nb_3Sn -Phase bei konstanter Reaktionszeit von 100 h mit der Reaktionstemperatur an (Abb. 35). Die tieferen Übergangstemperaturen (ca. 15 K) bei Glühung zwischen 600°(200 h) und 650 °C lassen vermuten, daß bei diesen Reaktionstemperaturen die optimale Nb_3Sn -Zusammensetzung mit T_c -Werten um 18 K mit den untersuchten Sn(In)-Bronzen nicht im Gleichgewicht steht, wie dies ab etwa 770 °C Reaktionstemperatur der Fall ist. Die Bildung von Nb_3Sn aus der Bronzeschmelze mit CuSn14In2/Nb bei 800 °C erhöht T_c nicht gegenüber dem unterhalb der peritektischen Temperatur (798 °C) bei 785 °C gebildetem Nb_3Sn .

Bei den niederen Reaktionstemperaturen zeigt der jeweils indiumreichere Bronze/Niob-Verbunddraht stets eine niedrigere Übergangstemperatur, da der höhere Indiumzusatz das Reaktions-Gleichgewicht zu Nb_3Sn -Zusammensetzungen mit noch tieferem T_c hin verschiebt und/oder das Einstellen des Gleichgewichts hemmt, wie es bei Indiumgehalten von mehr als 10 Gew.-% In in der Bronze bei 785 °C Reaktionstemperatur beobachtet wird (Abb. 37).

Um sicher zu gehen, daß sich bei der Diffusionsreaktion die dem Verlauf der Konoden im quaternären System CuSnNbIn entsprechende Gleichgewichtskonzentration der Phase Nb_3Sn einstellt, wurde die Übergangstemperatur in Abhängigkeit von der Reaktionszeit bei der Temperatur von 785 °C gemessen.

Bei Indiumgehalten bis 2 Gew.-% In (Abb. 36) steigt die Übergangstemperatur T_c mit der Glühzeit bei 785 °C an.

Bei Zeiten bis 100 h streuen die Werte von T_c stark, da sich bei der Diffusion noch kein Gleichgewichtszustand eingestellt hat. Nach 100 h sind Übergangstemperaturen von ca. 18 K erreicht, wobei die indiumärmeren Legierungen höhere T_c -Werte aufweisen. Bei sehr langen Glühzeiten (≥ 500 h) erhöht ein Indiumzusatz von 2,0 Gew.-% zur Bronze die kritische Übergangstemperatur T_c auf 18,4 K, während bei der indiumarmen Bronze $\text{CuSn}_{14}\text{In}_{0,85}$ - ebenso wie bei reinem CuSn_{14} oder CuSn_{15} (Abb. 34) - T_c auf 18,05 K vermindert wird.

Bei Indiumgehalten von 4 - 15 Gew.-% In (Abb. 37) steigt T_c ebenfalls mit der Glühzeit an. Da aus Gründen der Verformbarkeit der Indiumanteil auf Kosten des Zinngehalts zunimmt, werden wegen des niedrigen Zinngehalts von $\text{CuSn}_5\text{In}_{10}$ /Niob und $\text{CuIr}_{15}\text{Sn}_5$ /Niob nach 1000 h Übergangstemperaturen um 17 K gemessen, die der bei 785 °C im Gleichgewicht befindlichen zinnärmeren Nb_3Sn -Phase entsprechen. Bei dem Verbund $\text{CuIn}_{14}\text{Sn}_{10}$ /Niob beträgt nach 1000 h/785 °C (Schmelze) T_c ca. 16,5 K.

6.3. Einfluß der Zinn- und Indiumkonzentration der Bronze auf die Übergangstemperatur T_c von CuSnIn /Nb-Verbunddrähten

Der direkte Nachweis von Indium in der Nb_3Sn -Schicht ist mit den in Abschnitt 5.2. angeführten Untersuchungsmethoden nicht möglich.

Abb. 36 zeigt jedoch, daß bei Indiumzusätzen bis zu 2,0 Gew.-% zu CuSn_{14} eine Steigerung der kritischen Übergangstemperatur nach 1000 h/785 °C gegenüber der Reaktion mit den indiumfreien Sn-Bronzen (Abb. 34) um bis zu 0,4 K erreicht wird. Da alle anderen Reaktionsparameter konstant belassen wurden, muß diese T_c -Erhöhung auf den Einfluß des Indiums zurückgeführt werden.

Ähnliche T_c -Erhöhungen an Nb_3Sn durch Indium wurden bereits unter anderen Reaktionsbedingungen gefunden ⁵⁰⁾. Durch Mischen elementarer Pulver Nb, Sn und In wurde in der Reihe $\text{Nb}_3\text{In}_x\text{Sn}_{1-x}$ T_c von 18,0 K ($x=0$) auf $T_c = 18,3$ K ($x=0,15$) nach 6h/1200 °C erhöht. Wurde statt der Pulver Ir und Sn ein Pulver aus SnIn -Legierungen verwendet, vermindertes sich das beobachtete Maximum der kritischen Übergangstemperatur T_c auf

18,1 K bei $x=0,12$. Die Herstellung der Reihe $Nb_3Sn_{1-x}In_x$ aus einem Gemisch aus Pulvern der Zusammensetzungen Nb_3In und Nb_3Sn erniedrigte das Maximum weiter auf 18 K. Außerdem ergibt sich hier eine große Diskrepanz zwischen induktiver und resistiver T_c -Messung. Die Messungen der Gitterkonstanten lassen jedoch auf einen unvollständigen Einbau des Indiums in das A 15-Gitter schließen.

Weiter wurde beobachtet ⁵¹⁾, daß durch den schrittweisen Zusatz von Indium zu Nb_3Sn die Röntgenfeinstrukturlinien des A 15-Gitters immer schwächer und breiter werden, bis für einen Indiumanteil $x=0,25$ die Homogenitätsgrenze der A 15-Struktur bei 1200 °C erreicht ist.

Derartig hohe Indiumgehalte in $Nb_3In_xSn_{1-x}$ können jedoch leicht z. B. mit der Elektronenstrahlmikroanalyse nachgewiesen werden. Einklang mit den vorliegenden Ergebnissen, bei denen die Reaktionstemperaturen wesentlich tiefer liegen und bei denen ein Einbau von Indium nicht nachgewiesen werden konnte (Nachweisgrenze bei $x \approx 0,04$), ist möglich, wenn man annimmt, daß die A 15-Phase Nb_3Sn eine mit der Temperatur stark abnehmende Löslichkeit für Indium besitzt (Abb. 32) ³⁹⁾.

Da jedoch bei den untersuchten $CuSn14(In)/Nb$ -Verbunddrähten nach der Reaktionsglühung 1000 h/785 °C eine T_c -Erhöhung beobachtet wird, die nicht auf die Variation des Zinngehalts der Bronze zurückgeführt werden kann, wurde in Abb. 38 die kritische Übergangstemperatur T_c in Abhängigkeit des relativen Verhältnisses Gew.-% In/Gew.-% Sn der zugrunde liegenden Bronze aufgetragen. Die für 1000 h/785 °C erhaltene Kurve ist dann nahezu identisch mit den früheren Ergebnissen ⁵⁰⁾ für $x \leq 0,2$. Für große x -Werte und damit hohen Indiumanteil liegen keine Vergleichswerte vor. Es zeigt sich jedoch an dem Verbunddraht $CuIn14Sn1,0/Niob$, daß auch hier nur die Nb_3Sn -Phase gebildet wird. Die induktiv gemessene Übergangskurve gibt keinen Hinweis auf eine evtl. entstandene Phase Nb_3In mit einer erwarteten Übergangstemperatur von 9,2 K. Obwohl in einer früheren Untersuchung ⁵²⁾ mit Nb-In-Ansätzen nach einer Reaktionsdiffusion von 500 h/850 °C + 500 h/750 °C die A 15-Phase Nb_3In hergestellt wurde, konnte in der vorliegenden Arbeit Nb_3In mit einer Übergangstemperatur von 9,2 K weder in einem

Verbundwerkstoff CuIn15/Nb bzw. CuIn20/Nb noch durch Reaktionsdiffusion zwischen Niob und Indiumschmelze nach 1000 h/785 °C gefunden werden.

Das Maximum der Übergangstemperatur der Phase Nb₃Sn bei einem bezüglich des Zinngehalts der Bronze relativen Indiumanteil von ca. 10 Gew.-% In fällt mit dem gleichmäßigen Aufbau der Nb₃Sn-Diffusionsschichten (Abb. 16 + Abb. 30 a) zusammen, da in beiden Fällen als Grund die Verschiebung der Konoden des Zweiphasengebiets α -Cu + Nb₃Sn durch den Indiumzusatz zu höheren Zinnkonzentrationen der Nb₃Sn-Phase angenommen wird. Die Erhöhung von T_c gegenüber CuSn14/Nb durch Zusatz von 0,5 - 2,0 Gew.-% Indium bei 785 °C wird nur nach Reaktionszeiten von 300 h bzw. 1000 h beobachtet. Unter 100 h Reaktionszeit wird T_c durch den Indiumgehalt der Bronze vermindert, und zwar umso mehr, je kürzer die Reaktionszeit ist, da die entsprechende Gleichgewichtskonzentration von Nb₃Sn für 785 °C bei der Diffusion nicht erreicht wird.

Bei niedrigerer Reaktionstemperatur von 600 °C findet man deshalb in Abb. 39 eine noch stärkere Verminderung von T_c mit dem Indiumgehalt. Der Gesamtverlauf der Kurve für 200 h/600 °C ist jedoch dem Verlauf für die Glühung 1000 h/785 °C ähnlich, da auch bei der niedrigsten untersuchten Reaktionstemperatur die Übergangstemperatur T_c mit dem relativen Indiumanteil über ein Maximum läuft. Dieses Maximum ist jedoch zu einem höheren relativen Indiumgehalt von ca. 25 Gew.-% In verschoben. Eine Erklärung ist ebenfalls in der Weise möglich, daß bei 600 °C durch den Indiumzusatz die Konoden des Zweiphasengebietes α -Cu-Mk + Nb₃Sn so verschoben werden, daß der Diffusionsweg von der Bronze CuSn11In4 zum Gebiet der A 15-Phase der für T_c optimalen Zusammensetzung der Nb₃Sn-Phase am nächsten kommt.

7. Ergebnisse und Diskussion der Messung des kritischen Stromes $I_c(B)$ von CuSn/Nb- und CuSn(X)/Nb-Verbunddrähten.

Der kritische Strom I_c in Abhängigkeit vom äußeren Magnetfeld B ist für reine, d. h. ohne Zusätze zur Bronze hergestellte CuSn/Nb-Verbundleiter in Abb. 40 dargestellt ^{3C)}. Während die Zinnkonzentration von 13 Gew.-% und 14 Gew.-% (übersättigt) bei 785 °C innerhalb der Grenze der Löslichkeit des α -Cu-Mischkristalls liegen ⁴³⁾, kommt es bei CuSn15 bei 785 °C bereits zur Bildung der β -Phase. Die Anwesenheit der zinnreichen (22 Gew.-% Zinn) β -Partikel kann bei der Reaktion des Zinns zu Nb_3Sn zu einer erhöhten Keimbildung gegenüber der Reaktion aus dem gesättigten Cu-Mischkristall führen. Die resultierende kleinere mittlere Korngröße - bei gleicher Reaktionszeit und -temperatur und gleicher Schichtdicke - der Nb_3Sn -Phase wird durch einen feldabhängig ca. 3 - 6 mal höheren kritischen Strom I_c von CuSn15/Niob angezeigt. Da die Löslichkeit des Kupfers für Zinn mit von 785 auf 600 °C abnehmender Temperatur auf ca. 15,5 Gew.-% Sn zunimmt ⁴³⁾, kann für die Reaktionsbedingung 200 h/600 °C Keimbildung durch β -Partikel nicht beobachtet werden, da bei dieser Temperatur auch die Bronze CuSn15 als homogener α -Cu-Mischkristall vorliegt. Man beobachtet deshalb für die Verbunddrähte mit den Bronzen CuSn13, CuSn14, CuSn15 annähernd den gleichen $I_c(B)$ -Verlauf (Abb. 41).

Die Verbundsupraleiter CuSn13/Nb und CuSn14/Nb zeigen bei Magnetfeldern um 2 Tesla, der Verbund CuSn15/Nb bei 8 Tesla eine starke Verminderung des kritischen Stromes I_c weit unterhalb von H_{c2} . Gegen die anfängliche Vermutung, daß dieser 'Knick' in der $I_c(B)$ -Kurve auf eine rein mechanische Beschädigung der Probe beim Einbau in die Apparatur zurückzuführen ist, spricht, daß diese Verminderung nur bei den reinen CuSn/Niob-Verbundsupraleitern und noch bei 2 nahezu gleichen Bronzen und gleichem Magnetfeld von 2 Tesla beobachtet wird. Vielmehr muß angenommen werden, daß diese starke Verminderung des kritischen Stroms I_c durch stark feldabhängige Flußverankerung infolge inhomogener Korngrößenverteilung innerhalb der A 15-Schicht hervorgerufen wird, weil eine weitere Steigerung

der Magnetfeldflußdichte auf 10 Tesla zunächst keine weitere merkliche Verminderung des kritischen Stromes bewirkt. Einen qualitativ ähnlichen Verlauf $I_c(B)$ erhält man für den Verbundleiter CuSn14In0,5/Nb , wenn auch hier der Indiumzusatz eine erhebliche Erhöhung von I_c insgesamt gegenüber CuSn14/Nb bewirkt (Abb. 50). Ein Verbundleiter mit dem gleichen Zinngehalt und 0,5 At.-% Germaniumzusatz zur Bronze zeigt bei 1 Tesla und 10 Tesla je etwa den gleichen kritischen Strom I_c wie CuSn14/Nb , jedoch treten bei mittleren Flußdichten diese Instabilitäten nicht auf (Abb. 1) ³⁰⁾. Eine ähnliche Stabilisierung erzielt man auch durch den Zusatz von 0,5 At.-% Gallium, Silizium und Indium zur CuSn14 -Bronze. Dabei bewirkt der Indiumzusatz die höchste Steigerung des kritischen Stromes gegenüber der reinen CuSn -Bronze. Die Erhöhung des kritischen Stromes durch 0,5 At.-% = 0,85 Gew.-% Indium-Zusatz zu CuSn14 erreicht dabei die Werte von CuSn15/Nb (Abb. 42). Bei Magnetfeldern oberhalb von 8 Tesla zeigt sich außerdem die den kritischen Zustand stabilisierende Wirkung von Indium, da bei dem Verbundwerkstoff CuSn14In0,85/Nb I_c erst in der Nähe des oberen kritischen Feldes H_{c2} stark vermindert wird. Da nach Abb. 1 Zusätze sowohl von Indium als auch von Silizium zur Erhöhung von I_c beitragen, wurde geprüft, ob sich durch eine Kombination beider Zusätze dieses Ergebnis noch weiter verbessern läßt. Dies ist jedoch nicht der Fall, wie der Verbundleiter $\text{CuSn13In0,85Si0,06/Niob}$ zeigt (Abb. 42), wenn auch für diesen Verbunddraht eine Erhöhung von I_c gegenüber CuSn13In0,85/Nb festgestellt werden konnte. Bei weiterer Steigerung des Siliziumgehalts dieser Bronzen ging die Kaltverformbarkeit der Legierungen verloren (Abschnitt 4) ^{28) 30)}.

7.1. Einfluß von Indium auf den kritischen Strom $I_c(B)$ von CuSnIn/Nb -Verbunddrähten

Wie Abb. 42 zeigt, kann im Verbundleiter CuSn15/Nb ein Teil des Zinns durch Indium (CuSn14In0,85/Nb) ohne Verminderung der kritischen Stromtragfähigkeit $I_c(B)$ ersetzt werden. Bei Magnetfeldern über 8 Tesla weist der indiumhaltige Verbundwerkstoff höhere Werte für I_c auf. Gleichzeitig wird zusätzlich eine

günstigere Kaltverformbarkeit durch den Ersatz des Zinns durch Indium festgestellt (Abb. 4 und 5).

Der Einfluß des schrittweisen Ersatzes von Zinn durch Indium in der Reihe $\text{CuSn}_{15}/\text{Nb}$ - $\text{CuIn}_{15}/\text{Nb}$ auf die kritische Stromtragfähigkeit $I_c(B)$ ist in Abb. 43 für die Reaktionsbedingung $100 \text{ h}/785^\circ\text{C}$ wiedergegeben. Bei einem Zinngehalt von 11 Gew.-% kann durch den Zusatz von 4 Gew.-% Indium zur Bronze bei 8 Tesla ein gleicher bzw. oberhalb 8 Tesla ein höherer kritischer Strom I_c als bei $\text{CuSn}_{15}/\text{Nb}$ getragen werden. Bei der Reaktionsbedingung $200 \text{ h}/600^\circ\text{C}$ ist der $I_c(B)$ -Verlauf ähnlich (Abb. 44). Die indiumhaltigen Verbunddrähte haben eine höhere kritische Stromtragfähigkeit als der reine CuSn/Nb -Verbund. Erst bei Zinnkonzentrationen unter 10 Gew.-% Sn in der Bronze kommt es nach Glühung bei 600°C zu einer drastischen Verminderung von $I_c(B)$ entsprechend Abb. 45. Die Bildung der A 15-Phase aus einer Bronze mit nur 1 Gew.-% Zinn mit meßbarer kritischer Stromtragfähigkeit ist möglich, wenn die Bronze 14 Gew.-% Indium enthält. An reinen CuIn/Nb -Verbunddrähten kann dagegen nur der verschwindend geringe kritische Strom des Niob-Kerndrahtes gemessen werden (Abb. 43 und 44).

Da aus Gründen der Verformbarkeit die Zinnkonzentration der Bronze auf den Bereich der Löslichkeit des α -Cu-Mischkristalls beschränkt ist und für eine technische Anwendung der Verbunddrähte ein möglichst hoher kritischer Strom angestrebt wird, wurde der Einfluß von Indiumzusätzen zwischen 0,5 und 2,0 Gew.-% Indium zum Verbund $\text{CuSn}_{14}/\text{Nb}$ ausführlicher untersucht.

Bei Diffusionsglühtemperaturen von 600°C - 650°C bewirkt der Zusatz von 1 Gew.-% Indium zur Bronze die höchsten Werte für $I_c(B)$. Während bis zu Flußdichten von ca. 12 Tesla der Indiumeinfluß gering ist (Abb. 46), erhöht Indium nach $200 \text{ h}/600^\circ\text{C}$ das obere kritische Feld B_{c2} . Bei Reaktions-temperaturen bis 650°C (Abb. 47) tritt offensichtlich eine Kornvergrößerung - und damit Verminderung der Flußverankerungskräfte - in der Nb_3Sn -Phase auch ohne Zusatz nicht in dem Maß auf wie bei den hohen Reaktionstemperaturen. Die Kornwachstumsgeschwindigkeit ist bei 650°C so stark vermindert, daß die Anwesenheit von Zusätzen zur Kornfeinung der A 15-Phase

nahezu wirkungslos bleibt.

Bei 700 °C Glüh Temperatur (Abb. 48) wird deshalb der höchste kritische Strom für den indiumreichsten der untersuchten Verbunddrähte ($\text{CuSn}_{14}\text{In}_{2,0}/\text{Nb}$) gemessen. Von den bei 750 °C geglühten CuSnIn/Nb -Verbunddrähten (Abb. 49) trägt der Verbunddraht $\text{CuSn}_{14}\text{In}_{0,5}/\text{Nb}$ den geringsten kritischen Strom I_c , der noch unter den Werten der Glühung bei 700 °C des gleichen Verbunds liegt. Die Erhöhung der Glüh Temperatur auf 750 °C führt zwar zur Ausbildung einer dickeren A 15-Diffusionsschicht (Abb. 7) jedoch mit ungünstigerer Flußverankerung durch Kornvergrößerung. Durch einen größeren Indiumzusatz von 1 Gew.-% In zur Bronze wird der kritische Strom von $\text{CuSn}_{14}\text{In}_{1,0}/\text{Nb}$ nach Glühung bei 750 °C sogar über den Wert von $\text{CuSn}_{14}\text{In}_{2,0}/\text{Nb}$ nach Glühung bei 700 °C erhöht. Die maximale kritische Stromtragfähigkeit erhält man bei einem noch geringeren Indiumzusatz von 0,85 Gew.-% In (Abb. 50), wenn man die Diffusionstemperatur weiter bis dicht unter die peritektische Temperatur auf 785 °C erhöht. Bei dieser Glüh Temperatur ist der stabilisierende Einfluß des Indiumzusatzes gegenüber dem indiumfreien $\text{CuSn}_{14}/\text{Nb}$ -Verbunddraht am deutlichsten zu erkennen.

7.1.1. Einfluß der Diffusionszeit (25-1000 h) bei 785 °C auf den kritischen Strom $I_c(B)$ von CuSnIn/Nb -Verbunddrähten

Von allen untersuchten CuSnIn/Nb -Verbunddrähten zeigte der Verbundleiter $\text{CuSn}_{14}\text{In}_{0,85}/\text{Nb}$ nach 100 h Diffusionsglühung bei 785 °C die höchste kritische Stromtragfähigkeit ³⁰⁾. Bei diesem Verbundleiter wurde deshalb die Abhängigkeit von $I_c(B)$ von der Glühzeit bei 785 °C genauer untersucht (Abb. 51). Bei der kürzesten untersuchten Glühzeit von 25 h bei 785 °C ist der kritische Strom I_c wegen der geringsten Nb_3Sn -Schichtfläche von ca. $2200 \mu\text{m}^2$ (Schichtdicke ca. $6 \mu\text{m}$) etwa 0,2 - 0,5 mal so groß wie nach 100 h Glühzeit bei 785 °C entsprechend einer Nb_3Sn -Schichtfläche von ca. $6100 \mu\text{m}^2$ (Schichtdicke ca. $19 \mu\text{m}$). Für diese kurze Glühzeit kann durch Erhöhung des Indiumzusatzes von 0,85 Gew.-% In auf 1,0 Gew.-% In ein

höherer kritischer Strom erreicht werden (Abb. 53).

Lange Glühzeiten von 500 h und 1000 h bei 785 °C tragen nicht zu einer Erhöhung des kritischen Stromes des Verbunddrahtes CuSn14In0,85/Nb gegenüber der 100 h-Glühung bei, obwohl die supraleitende Nb₃Sn-Schichtfläche mit der Glühzeit zunimmt. Da in Abb. 51 der gesamte durch die Probe fließende Strom I_c aufgetragen ist, bedeutet dies, daß durch langes Glühen die Flußverankerungskraftdichte abnimmt, wie man es infolge einer Kornvergrößerung erwartet. Den Einfluß der Korngröße in Abhängigkeit von der Glühzeit bei 785 °C für den Verbunddraht CuSn14In0,85/Nb zeigt qualitativ Abb. 25 (a - d) parallel und senkrecht (e - h) zur Drahtachse. Während die bronzeseitige Schichtfläche (parallel) nur für 25 h/785 °C ein deutlich kleineres Korn zeigt, ist in der Drahtbruchfläche (senkrecht) eine mit der Reaktionszeit zunehmende Korngröße und Schichtdicke zu erkennen. Abb. 25 zeigt außerdem die Schwierigkeit einer quantitativen Korngrößenbestimmung bei Nb₃Sn-Diffusionsschichten in Bronze/Niob-Verbunddrähten. Da die Nb₃Sn-Korngröße nicht über die gesamte Schichtdicke gleich ist, kann das Ergebnis durchstrahlungselektronenmikroskopischer Untersuchungen von der zufällig gedünnten Probenstelle abhängen.

Unter dem Gesichtspunkt der Flußverankerung sind die Verbunddrähte mit hohem Indiumanteil und kurzer Glühzeit bei hohen Temperaturen besonders interessant (Abb. 52). Da z. B. der Verbund CuSn5In10/Nb nach 25 h/785 °C als Diffusionsschicht die zweiphasige Diffusionszone CuIn(Sn)X + Nb₃Sn und die scharf begrenzten Nb₃Sn-Kristallite an der Grenzfläche Bronze/Niob aufweist (Abb. 23 d), ist eine Bestimmung der kritischen Stromdichte und damit der Flußverankerungsdichte schwierig. Bei gleicher Gesamtdrahtstärke ist der kritische Gesamtstrom von CuSn5In10/Nb für 25 h und für 100 h Glühzeit bei 785 °C nahezu gleich (Abb. 43 und 52), obwohl nach 100 h die Nb₃Sn-Kristallite zahlreicher geworden sind (Abb. 23 e). Es wird deshalb angenommen, daß der Beitrag der Nb₃Sn-Kristallite zur Stromtragfähigkeit gering ist. Andere Untersuchungen 25) bei einer Flußdichte von 4 Tesla haben ergeben, daß die Stromdichte von Sn-Bronze/Niob-Verbunddrähten mit dem Zinngehalt

der Bronze bei gleicher Nb_3Sn -Schichtdicke abnimmt. Da der Verbund CuSn5In10/Nb nach 25 h/785 °C keine zusammenhängende A 15-Schicht aufweist (Abb. 23 d) und der Sn-Gehalt der Bronze niedrig ist, erscheinen die Werte des kritischen Stroms in Abb. 52 verglichen mit denen von CuSn14In2,0/Nb relativ hoch. Man kann deshalb vermuten, daß die Phase Nb_3Sn in der zweiphasigen Diffusionszone ($\text{Nb}_3\text{Sn} + \text{CuIn(Sn)X}$) von CuSn5In10/Nb entsprechend der beobachteten feinen Verteilung der Phasen Nb_3Sn und In-(Sn)-Bronze (Abb. 23) eine für die Flußverankerung günstigere Korngröße hat als der Verbund CuSn14In2,0/Nb bei gleicher Reaktionsbedingung 25 h/785 °C.

7.1.2. Einfluß der Diffusionstemperatur (600 - 785 °C)
auf den kritischen Strom $I_c(B)$ von
 $\text{CuSn14In(0,5-2,0)/Nb}$ -Verbunddrähten

Da gemäß Abb. 7 die A 15-Schichtdicke mit der Diffusionsreaktionstemperatur zunimmt, kann man für den kritischen Strom I_c ebenfalls eine Zunahme mit der Reaktionstemperatur erwarten, solange die Verankerungskraftdichte konstant bleibt bzw. die mittlere Korngröße mit der Reaktionstemperatur nicht zu stark zunimmt ¹³⁾.

Für Glühtemperaturen zwischen 600 °C und 725 °C nimmt bei den Verbundleitern CuSn14In0,5/Nb , CuSn14In1/Nb und CuSn14In2/Nb (Abb. 54, 55 und 56) der kritische Strom nach 100 h mit der Glühtemperatur zu. Die rasterelektronenmikroskopische Untersuchung der Nb_3Sn -Schichten dieser Verbunddrähte ergeben für Glühtemperaturen bis 725 °C eine Korngröße $\approx 0,5 \mu\text{m}$ (Abb. 24 a und b), (Abb. 57 a - c), (Abb. 58 a - c). Bei Glühtemperaturen zwischen 750 °C und 770 °C beträgt die mittlere Nb_3Sn -Korngröße ca. 1 - 4 μm (Abb. 24 c), (Abb. 57 d und e), (Abb. 58 d und e). Oberhalb von 770 °C schmilzt die Bronze CuSn14In2,0 auf, wodurch im Verbund an der Seite zur Bronze einzelne Nb_3Sn -Körner von 6 - 10 μm entstehen können. (Abb. 30a), (Abb. 57 f) (Abb. 58 f). Durch das mögliche Auftreten von Schmelze bei der Reaktion zu Nb_3Sn hängt die Stromtragfähigkeit $I_c(B)$ der Verbunddrähte stärker vom Indiumgehalt der Bronze - bzw. der

Lage der Bronze im ternären System CuSnIn (Abb. 29) - als von der Reaktionstemperatur ab. Durch zu Beginn der Diffusionsreaktion vorhandene zinnreiche Schmelze können Inhomogenitäten in der Flußverankerung auftreten, wenn nach Verbrauch der Schmelze die Reaktion als Feststoffdiffusion weiterläuft (Abb. 33 a - d). Dadurch kann sich eine zusätzliche Magnetfeldabhängigkeit in Form von Abweichungen vom "glatten" $I_c(B)$ -Verlauf wie z. B. in Abb. 43 bei CuSn11In4/Nb oder in Abb. 54 bei CuSn14In0,5/Nb ergeben. Bei diesem Verbund weist auch die Bruchfläche (Abb. 24 d) mit einer sehr unterschiedlichen Korngröße und dem charakteristischen Tangentialbruch auf die inhomogene Zusammensetzung hin.

In Abb. 59 ist für eine mittlere Magnetflußdichte von 10 Tesla der kritische Strom nach 100 h Glühzeit über der Diffusionstemperatur aufgetragen. Bei 785 °C unterscheiden sich die I_c -Werte der Bronzen CuSn11In4, CuSn14In0,85 und CuSn14In0,5 stark von den entsprechenden Werten der übrigen untersuchten Bronzen mit den dazwischenliegenden Indiumzusätzen von 1 und 2 Gew.-% In. Wie Abb. 29 zeigt, liegen die ersteren 3 Bronzen bei 785 °C fast genau auf der Soliduslinie, während die Bronzen mit 1 bzw. 2 Gew.-% In dem Phasengebiet α -Cu-Mk + Schmelze zuzuordnen sind. In der vereinfachten Darstellung der Abb. 32 wurde deshalb die bezüglich der Soliduslinie unterschiedliche Ausgangslage vor der Diffusion durch eine gestrichelte Phasengrenzlinie zwischen den Phasengebieten Nb₃Sn + Schmelze + α -Cu-Mk und α -Cu-Mk + Nb₃Sn angedeutet.

8. Einfluß von Zusätzen X auf Zusammensetzung und Eigenschaften von CuSnX/Nb-Verbunddrähten

Die Grundlage der Diffusionsreaktion zur Bildung der A 15-Phase Nb_3Sn aus einer ternären Bronze CuSnX und Niob soll an Hand eines aus Gründen der besseren Übersicht schematisierten quaternären Zustandsdiagramms für eine Reaktionstemperatur von 785°C diskutiert werden.

In der räumlichen Darstellung der Abb. 60 sind die Einphasenräume Niob, Nb_3Sn , α -Cu-Mk, β -Cu-Mk und β' -Cu-Mk stark hervorgehoben und nicht maßstäblich dargestellt. Die Grenzlinien der nicht interessierenden Mehrphasenräume sind teilweise nicht eingezeichnet. Ebenso sind die in den Systemen mit $X = \text{Au}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{Si}, \text{Ge}$ auftretenden intermetallischen Phasen Niob-X, die den Verlauf der Konoden ebenfalls beeinflussen können, in Abb. 60 nicht eingezeichnet.

Die für die Diffusionsreaktion im ternären System CuSnNb (Abb. 2) wichtigste Phasengrenzlinie zwischen dem 2-Phasengebiet α -Cu-Mk + Nb_3Sn und dem 3-Phasengebiet α -Cu-Mk + Nb_3Sn + β -Cu-Mk ($A \rightarrow B$) setzt sich im quaternären System CuSnNbX entsprechend Abb. 60 als Phasenraumgrenzfläche nach B' bzw. A' fort. Die zugehörigen Konoden sind im ternären durch helle Pfeile, im quaternären durch ausgefüllte Pfeile angedeutet. In Abb. 60 ist die Fortsetzung der Phasengrenzlinie $B \rightarrow B'$ willkürlich in Richtung auf eine höhere Sn-Konzentration der Phase Nb_3Sn als bei B eingezeichnet.

Da der Diffusionsweg dem Verlauf der Diffusion folgt, können im quaternären System deshalb andere Sn-Konzentrationen der Nb_3Sn -Phase mit entsprechenden ternären Bronzen CuSnX im Gleichgewicht stehen als im ternären System CuSnNb, auch wenn der Zinngehalt der Bronze nicht geändert wird.

Entsprechend einer anderen Zinnkonzentration der Phase Nb_3Sn können sich die supraleitenden Eigenschaften - insbesondere die Übergangstemperatur - der durch quaternäre Diffusion hergestellten A 15-Phase verändern. Der reale Verlauf der Konoden im quaternären System hängt vom jeweils betrachteten Zusatzelement X, bzw. - da nur geringe Zusätze von X interessieren - von der Gestalt der Cu-Seite des binären Systems Cu-X ab.

8.1. Einfluß von Zusätzen $X = \text{Au, Ag, Al, Ga, In, Si}$ und Ge zu CuSn_{14} auf die nach einer Reaktionsdiffusion mit Niob bei 785°C entstandenen A 15-Schichten und deren supraleitende Eigenschaften

In Tabelle 1 sind die jeweils höchsten Übergangstemperaturen T_c von $\text{CuSn}_{14}\text{X}/\text{Nb}$ -Verbunddrähten nach einer Glühung bei 785°C aus der Literatur zusammengestellt 27) 28) 30) und mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit ergänzt. Wie im System Nb-Ga bzw. V-Ga für Nb_3Ga bzw. V_3Ga 49) für die Ga-Konzentration wird auch im System Nb-Sn angenommen, daß die Sn-Konzentration der Nb_3Sn -Phase für den Gleichgewichtsfall die Übergangstemperatur entscheidend bestimmt. Deshalb kann man entsprechend den vom Wert für $\text{CuSn}_{14}/\text{Nb}$ (18,1 K) abweichenden Übergangstemperaturen T_c eine Verschiebung des Diffusionsweges zu niedrigeren Sn-Konzentrationen von Nb_3Sn bei den Zusatzelementen Au, Ga und Ge vermuten. Eine Erhöhung der Sn-Konzentration und Übergangstemperatur von Nb_3Sn bei 785°C wird entsprechend durch die Zusätze Ag, (Al), In und Si bewirkt, wie es in Abb. 60 dargestellt ist.

Wie die Abb. 2 und 60 zeigen, steht der β - $\text{Cu}(\text{Sn})$ -Mischkristall ebenfalls in einem 2-Phasengleichgewicht mit Nb_3Sn . Im quaternären System CuSnNbX setzt sich dieses 2-Phasengebiet in ein 3-Phasengebiet $\beta\text{-Cu}(\text{Sn})\text{-Mk} + \text{Nb}_3\text{Sn} + \beta'\text{-Cu}(\text{Sn})\text{-Mk}$ und ein entsprechendes 2-Phasengebiet $\text{Nb}_3\text{Sn} + \beta'\text{-Cu}(\text{X})\text{-Mk}$ fort. Diese Gleichgewichte mit der β - bzw. β' -Phase verhindern jedoch, daß die α - Cu -Phase bei 785°C mit der maximal möglichen Sn-Konzentration von Nb_3Sn im Gleichgewicht stehen kann. Mit Ausnahme von Gold und Indium befindet sich in allen binären Systemen der untersuchten Zusätze mit Kupfer die β' - Cu -Phase bei 785°C mit α -Kupfer im Gleichgewicht und entsprechend im quaternären auch mit Nb_3Sn (Tabelle 1). (Der Ag-Mischkristall des Eutektikums im System CuAg kann hier ebenfalls als β' -Phase aufgefaßt werden). Das Fehlen der β' -Phase im System CuIn bei 785°C kann deshalb der Grund für die Erhöhung der Übergangstemperatur bei den CuSnIn -Bronzen sein. Im System CuIn wird die peritektische Temperatur des Systems CuSn von 798°C auf 710°C vermindert. (Die

eutektische Temperatur im System Cu-Ag beträgt 779°C). Die Schmelzpunktserniedrigung durch den Indiumzusatz kann vermutlich den Diffusionsprozeß bei der A 15-Phasenbildung zusätzlich aktivieren und dadurch einen gleichmäßigeren A 15-Schichtenaufbau bewirken. Der günstige Einfluß von Gold und Silber auf die Nb_3Sn -Bildung ist bereits als Zusatz zu Niob-Zinn-Sinterwerkstoff festgestellt worden ²³⁾. Die besonders hohe Übergangstemperatur der Al-haltigen Probe bei nur 8 Gew.-% Sn-Konzentration der Bronze ist vermutlich auf eine - wenn auch geringe - Löslichkeit der A 15-Phase Nb_3Sn für Aluminium zurückzuführen, wie Untersuchungen mit der Elektronenstrahlmikroanalyse am Verbund CuSn2Al7/Nb ergaben ³⁰⁾. Der bei Zusatz von 0,5 Gew.-% Ge beobachtete niedrigste T_c -Wert ist vermutlich auf die Bildung der Phase $\text{Nb}_3\text{Ge}_2(\text{Cu})$ zurückzuführen.

Neben einer möglichst hohen Übergangstemperatur T_c wird für die technische Anwendung jedoch auch eine möglichst hohe kritische Stromtragfähigkeit $I_c(B)$ angestrebt. Wie Tabelle 1 zeigt, kann nach 100 h/ 785°C eine Erhöhung des kritischen Stromes in Magnetfeldern bis 10 Tesla durch fast alle untersuchten Zusätze gegenüber CuSn14/Nb erreicht werden. Durch den Zusatz wird das Nb_3Sn -Schichtenwachstum gebremst. Dies führt zu einer kleineren mittleren Nb_3Sn -Korngröße mit einer entsprechend höheren Flußverankerungskraftdichte. Die stärkste Verminderung der Nb_3Sn -Schichtenwachstumsgeschwindigkeit und damit die kleinste Nb_3Sn -Korngröße wird durch die Bildung von Niob-Silizid bzw. -Germanid beobachtet, da der kritische Gesamtstrom in diesen Verbunddrähten trotz der stark verminderten Nb_3Sn -Schichtdicke größer ist als im zusatzfreien Verbunddraht CuSn14/Nb ²⁹⁾. Der geringfügig verminderten Stromtragfähigkeit durch den Silberzusatz von 0,8 Gew.-% Ag entspricht ein nahezu ungehindertes Nb_3Sn -Schichtenwachstum ²⁷⁾. Die Stromtragfähigkeit von CuSn14/Nb nach 100 h/ 785°C kann jedoch auch durch eine Erhöhung der Zinnkonzentration auf CuSn15/Nb erhöht werden ²⁵⁾. Ein Vergleich der Stromtragfähigkeit mit diesem Verbundwerkstoff zeigt, daß nur ein Zusatz von 0,48 Gew.-% Ga oder 0,85 Gew.-% In zu CuSn14/Nb einen noch höheren kritischen Strom bewirkt (Tabelle 1). Da für die

technische Anwendung auch die Übergangstemperatur und die Herstellbarkeit durch Kaltverformung berücksichtigt werden muß, weist entsprechend den Daten der Tabelle 1 der Verbunddraht CuSn14Ir0,85/Niob die günstigsten Eigenschaften auf.

9. Zusammenfassung

An Hand der Phasengleichgewichte im quaternären System CuSnNbIn wurde versucht, die Zusammenhänge zwischen den Vorgängen bei der Reaktionsdiffusionsglühung zur Nb₃Sn-Schichtenbildung aus einem indiumhaltigen Verbunddraht und den supraleitenden Eigenschaften T_c und I_c(B) aufzuklären. Auf dieser Grundlage konnte unter Berücksichtigung früherer Untersuchungen ein Gesamtüberblick über den Einfluß anderer Zusätze zu Sn-Bronzen auf Schichtenwachstum und -aufbau und die supraleitenden Eigenschaften von A 15-Verbindungen in CuSnX/Niob-Verbunddrähten gewonnen werden.

Zunächst wurde in der Kupferecke des ternären Systems CuSnIn festgestellt, wie das Gebiet der Kaltumformbarkeit von 650 °C in Wasser abgeschreckter ternärer Bronzen bei hohem Indiumanteil von der Löslichkeitsgrenze des α -Cu-Mischkristalls des binären Systems CuSn begrenzt wird. Die ternären Bronzen CuSn14In1,0 und CuSn14In2,0 sind leichter kaltverformbar als die - nur übersättigt - kaltverformbare binäre Bronze CuSn15. Mit zunehmendem Indiumanteil sind nach Abschrecken von 650 °C auch zweiphasige ($\alpha+\beta$)-Legierungen wie CuSn10In10, CuSn5In15 und CuIn20 kaltverformbar.

Mit den kaltverformbaren Bronzen wurden in Einkernverbunddrähten mit Niob nach dem Reaktionsdiffusionsverfahren im Temperaturbereich von 600 °C - 800 °C supraleitende A 15-Schichten hergestellt. Die Untersuchung dieser Diffusionsschichten mit der Elektronenstrahlmikroanalyse ergab, daß Iridium nicht nachweisbar in diese Schichten eingebaut wird. Trotzdem kann z.B. nach der Reaktion 100 h/785 °C bei den entstandenen Nb₃Sn-Schichten eine Abhängigkeit der Sn-Konzentration der Schicht vom Indiumanteil der Sn-Bronzen beobachtet werden. Bei Indiumzusätzen bis 1 Gew.-% zu CuSn14 verarmt die A 15-Schicht zum Niobkern hin an Zinn. Es wird ein kontinuierliches Anwachsen der Niobkonzentration von ca. 70 Gew.-% Nb entsprechend Nb₃Sn auf 100 Gew.-% Nb entsprechend dem Niobkern beobachtet. Bei den Bronzen CuSn14In2,0 und CuSn11In4 läßt das Konzentrationsprofil im Verbundleiter eine scharfe Trennung zwischen Bronze, A 15-Schicht und Niobkern zu.

Gleichzeitig wird bei $\text{CuSn}_{14}\text{In}_2\text{O}$ das schnellste Schichtenwachstum aller untersuchten indiumhaltigen Bronzen bei 785°C gemessen.

Durch einen noch höheren Indiumanteil in den Bronzen $\text{CuIn}_{10}\text{Sn}_{10}$, $\text{CuSn}_5\text{In}_{10}$ und $\text{CuSn}_5\text{In}_{15}$ erfolgt die Bildung von Nb_3Sn bei 785°C über die Schmelze. Dadurch wird in der Diffusionsschicht neben bis zu $25\text{ }\mu\text{m}$ großen Nb_3Sn -Kristalliten auch eine zweiphasige Zone beobachtet, die aus Nb_3Sn und einer indiumreichen (≈ 30 Gew.-% In) Bronze mit Korngröße unter $1\text{ }\mu\text{m}$ besteht. Reine CuIn-Bronzen (CuIn_{15} und CuIn_{20}) zeigen bei 700°C und 785°C auch nach 1000 h keine Diffusionsschicht mit Niob. Bei der Bronze $\text{CuIn}_{14}\text{Sn}_{1,0}$ ist die Diffusionsschicht nach 1000 h/ 785°C ca. $10\text{ }\mu\text{m}$ dick. Aus den Untersuchungen der Diffusionsschichten kann man entnehmen, daß bei 785°C wie im ternären System CuSnNb auch im quaternären System CuSnNbIn nur die Phasen $\text{Cu}(\text{Sn},\text{In})\text{-Mk}$, Niob-Mk , Nb_3Sn und Schmelze miteinander im Gleichgewicht sein können.

Nach 100 h Diffusionszeit steigt die kritische Übergangstemperatur T_c von $\text{CuSn}_{14}\text{In}_2/\text{Nb}$ -Verbunddrähten mit der Diffusionstemperatur ($600 - 800^\circ\text{C}$) von $14,5\text{ K}$ auf $18,0\text{ K}$ an. Durch längeres Glühen bei 785°C (bis 1000 h) kann T_c auf $18,4\text{ K}$ über den entsprechenden Wert eines reinen $\text{CuSn}_{14}/\text{Nb}$ -Verbunddrahtes ($\approx 18\text{ K}$) gesteigert werden. Bei der Reaktion $200\text{ h}/600^\circ\text{C}$ kann T_c von $14,2\text{ K}$ für CuSn_{14} auf $15,0\text{ K}$ für $\text{CuSn}_{11}\text{In}_4$ erhöht werden. Während die A 15-Schicht des Verbunddrahts $\text{CuIn}_{14}\text{Sn}_{1,0}/\text{Nb}$ nach $1000\text{ h}/785^\circ\text{C}$ eine Übergangstemperatur T_c von $15,4\text{ K}$ aufweist, wird beim Verbund $\text{CuIn}_{15}/\text{Nb}$ die Übergangstemperatur des Niobkerns (ca. 9 K) gemessen.

Die Messungen der kritischen Stromstärke I_c im äußeren Magnetfeld ergaben für die Schichten der Verbunddrähte mit indiumhaltiger Bronze bei gleicher Zinnkonzentration höhere Werte als bei den Schichten der entsprechenden indiumfreien Bronze. Das obere kritische Feld der A 15-Schichten wird durch den Iridiumzusatz ebenfalls erhöht. Während z.B. nach $200\text{ h}/600^\circ\text{C}$ bei dem Verbunddraht $\text{CuSn}_{15}/\text{Nb}$ bei $13,8\text{ Tesla}$ ein kritischer Strom von ca. $0,2\text{ A}$ gemessen wird, beträgt dieser bei $\text{CuSn}_{14}\text{In}_{1,0}/\text{Nb}$ noch 1 A .

Die kritische Stromtragfähigkeit $I_c(B)$ der indiumhaltigen Verbunddrähte (0,5-2,0 Gew.-% In) nimmt mit der Reaktionstemperatur infolge zunehmender Schichtdicke zu. Dabei bleibt die kritische Stromdichte J_c von 600 °C - 725 °C annähernd konstant.

In einem Überblick über den Einfluß von Zusätzen zu Sn-Bronzen wird gezeigt, daß der Indiumzusatz für die Herstellung von Nb_3Sn -Schichten nach dem Diffusionsverfahren besonders geeignet ist, weil

- 1) Indium im Gegensatz zu Germanium und Silizium keine intermetallischen Phasen mit Niob bildet und im Gegensatz zu Aluminium nicht in Nb_3Sn löslich ist,
- 2) Indium wie auch Silber, Aluminium und Silizium die Konoden des Zweiphasengebiets Bronze - Nb_3Sn zu höheren Zinngehalten der Phase Nb_3Sn verschiebt (keine β -Phase im System Cu-In bei 785 °C) und dadurch eine höhere Übergangstemperatur T_c erreicht wird,
- 3) Indium wie auch Gold, (Aluminium), Gallium, Silizium und Germanium durch eine verminderte Nb_3Sn -Schichtenwachstumsgeschwindigkeit eine kleinere mittlere Nb_3Sn -Korngröße der Diffusionsschichten bewirkt und dadurch die kritische Stromdichte J_c und das obere kritische Feld B_{c2} erhöht,
- 4) Indium neben Silber den Schmelzpunkt der Bronze senkt und dadurch die Diffusion aktiviert und
- 5) Indium wie auch Aluminium die Kaltverformbarkeit der CuSnIn-Bronzen erhöht.

10. Literaturverzeichnis

- 1) H. K. Onnes
Akad. v. Wetenschappen (Amsterdam) 14, 113, 818 (1911)
- 2) J. R. Cavaler, M. A. Janocko, C. K. Jones
Preparation and properties of high- T_c Nb-Ge films
J. Appl. Phys. 45 (1974) 3009
- 3) L. R. Testardi, R. L. Meek, J. M. Poate, W.A. Royer,
A. R. Storm, J. H. Wernik
Preparation and analysis of superconducting Nb-Ge films
Phys. Rev. B 11 (1975) 4304
- 4) S. Foner, E. J. McNiff Jr.
Upper critical fields of high-temperature superconducting
 $Nb_{1-y}(Al_{1-x}Ge_x)_y$ and Nb_3Al : Measurements of $H_{c2} > 400$ kG
at 4,2 K
Phys. Lett. 31 A (1970) 349
- 5) U. Zwicker, H. J. Miericke, H. J. Renner
Verbundwerkstoffe aus gesinterten Pulvern der Zusammen-
setzung $Nb_3Al_{0.75}Ge_{0.25}$ in Mantelwerkstoffen aus Tantal,
Niob oder $NbTi50Cu1$ und ihre supraleitenden Eigenschaften
Z. f. Metallkunde 66 (1975) 669
- 6) B. T. Matthias, T. H. Geballe, S. Geller, E. Corenzwiit
Superconductivity of Nb_3Sn
Phys. Rev. 95 (1954) 1435
- 7) J. E. Kunzler, E. Buehler, F. S. L. Hsu, J. H. Wernick
Superconductivity in Nb_3Sn at high current density in
a magnetic field of 88 kgauss
Phys. Rev. Lett. 6 (1961) 89
- 8) W. Ervens
Herstellung und Eigenschaften von Nb_3Sn -Vielkernleitern
Z. f. Metallkunde 66 (1975) 711

- 9) R. Randall, J. Wong, D. W. Deas, R. J. Shaw, M.R. Daniel
Fabrication and properties of multifilament Nb_3Sn -
conductors
Appl. Superconductivity Conf. 30.9.-2.10. (1974) 291

- 10) A. R. Kaufman, J. J. Pickett
Multifilament Nb_3Sn superconducting wire
Bull. Am. Phys. Soc. 15 (1970) E38

- 11) H. Kuckuck, E. Springer, G. Ziegler
Magnet coil test with multiple soldered niobium-tin
filament conductors
Cryogenics Juni (1976) 350

- 12) U. Zwicker, J. Breme, W. Böhm, C. Blaufelder
Measurements of critical current at fields up to
22 Tesla of superconductors containing layers of
A-15 Phases
Quarterly Progress Report MIT, Cambridge/USA
Francis Bitter National Magnet Laboratory, März 1978

- 13) R. M. Scanlan, W. A. Fietz, E. F. Koch
Flux pinning centers in superconducting Nb_3Sn
J. Appl. Phys. 46 (1975) 2244

- 14) C. P. Bean, J. D. Livingston
Surface barrier in type-II superconductors
Phys. Rev. Lett. 12 (1964) 14

- 15) J. J. Hanak, R. E. Enstrom
Proc. 10 th Int. Conf. LT Phys. Vol. III (1966) 10
ref. bei H. Ullmaier
Irreversible Properties of Type II Superconductors
Springer Verlag, Springer Tracts in Modern Physics 76
Berlin 1975 S. 90

- 16) B. J. Shaw
Grain size and film thickness of Nb_3Sn formed by
solid state diffusion in the range 650-800 °C
J. Appl. Phys. 47 (1976) 2143
- 17) H. Neubauer, E. Saur, H.G. Scholl
Zur Präparation und Supraleitung von Nb_3Sn -Diffusions-
schichten mit Zusätzen von Zirkon oder Titan
Z. f. Physik (1966) 417
- 18) M. Benz
The superconducting performance of Diffusion-processed
 Nb_3Sn doped with ZrO_2 Particles
Trans. AIME 242 (1968) 1067
- 19) G. Ziegler, B. Blos, H. Diepers, K. Wohlleben
Einfluß von Kohlenstoff auf die Stromtragfähigkeit
von Nb_3Sn
Z. angew. Physik 31 (1971) 184
- 20) R. E. Enstrom, J. R. Appert
Preparation, Microstructure, and High-Field Superconducting
properties of Nb_3Sn doped with Group-III, -IV, and
-VI Elements
J. Appl. Phys. 43 (1972) 1915
- 21) U. Zwicker, W. Böhm
Influence of Hydrogen on the superconducting properties
of Titanium-Niobium alloys and of compounds with A-15
Structure
Met. Trans. demnächst
- 22) Y. Uzel, H. Diepers
Elektronenmikroskopische Untersuchungen von Nb_3Sn -Bändern
Z. f. Physik 258 (1973) 126

- 23) I. Dietrich, G. Lefranc, A. Müller
Abschirmverhalten von Niob-Zinn Sintermaterial
bei Zugabe von Fremdelementen
J. Less Com. Met. 29 (1972) 121
- 24) R. Akihama, K. Yasukochi, T. Ogasawara, H. Okubo
High field superconducting properties of $Nb_3(Sr-Ir)$ tape
Appl. Superconductivity Conf. (1976) S. 1
- 25) M. Suenaga, O. Horigami, T. S. Luhman
Effects on Sn concentration on the critical current
density of Nb_3Sn formed at the Nb-(Cu-Sn alloy) interface
Appl. Phys. Lett. 25 (1974) 624
- 26) G. Müller
Untersuchungen der Kupferecken der Systeme CuSiSn, CuGeSn
und CuAlGe und von Diffusionsschichten zwischen Kupfer-
mischkristallen dieser Systeme und Vanadin bzw. Niob
Diplomarbeit am Lehrstuhl Werkstoffwissenschaft (Metalle)
Erlangen (1974)
- 27) U. Zwicker, L. Rinderer
Untersuchungen zur Bildung der Nb_3Sn -Phase bei
Temperaturen unter 800 °C
Z. f. Metallkunde 66 (1975) 738
- 28) U. Zwicker, G. Müller, W. Böhm, U. Hofmann
Einfluß von Germaniumzusätzen zu Kupfer-Zinn-Mischkri-
stallen auf die Diffusionsvorgänge bei der Bildung der
A 15-Phase Nb_3Sn und deren supraleitende Eigenschaften
J. Less. Com. Met. 43 (1975) 33
- 29) U. Zwicker, G. Müller, D. Pack, K. Nigge, H. Rollich
Ermittlung von Diffusionssperrschichten bei der Bildung
von Nb_3Sn -Schichten in Supraleitern mit Hilfe der
Elektronenstrahlmikroanalyse
Mikrochimica Acta 7 (1977) 357

- 30) U. Zwicker, D. Pack, K. Nigge, C. Blaufelder
Einfluß von Gehalten an Silber, Gold, Silizium, Germanium, Aluminium, Indium und Gallium in Zinn-Bronzen auf Schichtdickenwachstum und supraleitende Eigenschaften von durch Diffusion mit Niob hergestellten A 15-Schichten
Z. f. Metallkunde demnächst
- 31) J. S. Caslaw
Enhancement of the critical current density in niobium-tin
Cryogenics (1971) 57
- 32) M. Suenaga, W. B. Sampson
Superconducting properties of multifilamentary V_3Ga wires
Appl. Phys. Lett. 18 (1971) 584
- 33) K. Tachikawa
 V_3Ga and other high-field superconductor being developed in Japan
Proc. Appl. Superconductivity Conf. 1.-3.5. (1972) 371
- 34) M. Suenaga, W. B. Sampson
Superconducting properties of multifilamentary V_3Si wires
Appl. Superconductivity Conf. 1.-3.5. (1972) 481
- 35) K. Tachikawa, R. J. Burt, K. T. Hartwig
Formation of superconducting A-15 V_3Ge compound by a composite-diffusion process
J. Appl. Phys. 48 (1977) 3623
- 36) G. W. Webb, L. J. Vieland, R. E. Miller, A. Wicklund
Superconductivity above 20 K in stoichiometric Nb_3Ga
Sol. State Comm. 9 (1971) 1769
- 37) E. M. Savitsky, E. Saur, Ch. Raub, Y. V. Jefimov
Schnellabschrecken von Phasen des Typs A 15
Z. f. Metallkunde 68 (1977) 128

- 38) R. Flückiger, J. L. Jorda
Phase Diagrams in metallurgy and ceramics
10.-12.1.1977 NBS Gaithersburg Maryland USA

- 39) D. Dew-Hughes, T. S. Luhman
The Thermodynamics of A 15 Compound Formation by
Diffusion from Ternary Bronzes
BNL 23397 unveröffentlicht

- 40) B. T. Matthias, T. H. Geballe, V. B. Compton
Superconductivity
Rev. mod. Phys. 35 (1963) 1

- 41) A. Nagata, O. Izumi, K. Noto, H. Hirayama
Superconductivity in dilute Cu-Nb-Sn alloys
containing Nb₃Sn precipitates
J. Mat. Science 13 (1978) 731

- 42) J. B. Clark, F. N. Rhines
Diffusion layer formation in the ternary system
Aluminum-Magnesium-Zinc
Trans. ASM 51 (1959) 199

- 43) D. Stockdale
The alpha-phase boundary in the copper-tin system
J. Inst. Met. 34 (1925) 111

- 44) F. Weibke
Über die Legierungen des Galliums und Indiums
Z. f. Metallkunde 31 (1939) 228

- 45) H. H. Farrel, G. H. Gilmer, M. Suenaga
Diffusion mechanisms for the growth of Nb₃Sn
intermetallic layers
Proc. L.T. Diffusion and Application of thin Films
York Town Heights 7.8.1974

- 46) M. D. Banus, T. B. Reed, H. C. Gatos et al.
Nb₃In: A B-tungsten structure superconducting compound
J. Phys. Chem. Solids 23 (1962) 971
- 47) D. H. Killpatrick
Pressure-Temperature phase diagramm for Nb₃Ir and Nb₃Bi
J. Phys. Chem. Solids 25 (1964) 1213
- 48) R. H. Hopkin, G. W. Roland, M. R. Daniel
Phase relations and diffusion layer formation
in the Systems CuNbSn and CuNbGe
Met. Trans. A 8A (1977) 91
- 49) R. Flückiger, J. L. Jorda
The effect of composition and atomic ordering on
superconductivity in the Systems Nb₃Ga and V₃Ga
Sol. State Comm. 22 (1977) 109
- 50) R. Hagner
Zur Supraleitung in Mischsystemen mit Nb₃Sn
Z. f. Physik 177 (1964) 10
- 51) G. Otto
Zur Supraleitung einiger Mischsysteme von Verbindungen
mit A 15-Struktur auf Niobbasis
Z. f. Physik 215 (1968) 323
- 52) W. Jeitschko, H. Nowotny, F. Benesovsky
Phasen mit Cu₃Au-, bzw. aufgefülltem Cu₃Au-Typ
(Perowskit-Carbide)
Mh. Chem. 95 (1964) 1040

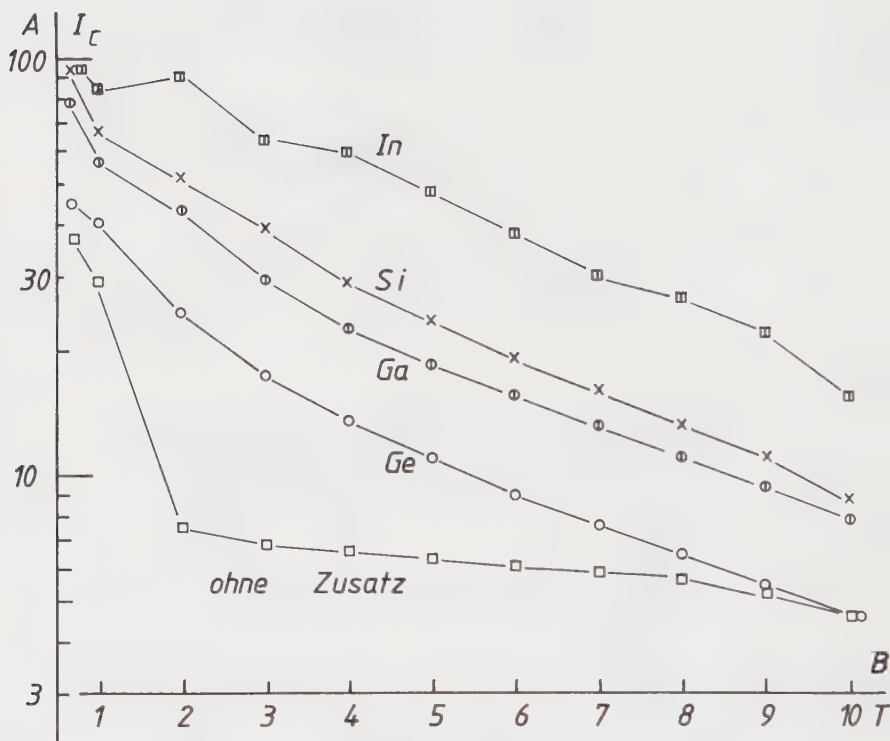


Abb. 1 $I_c (B)$ äquiatomarer Bronze/Niob-
Verbunddrähte $Cu_{0,915}Sn_{0,08}X_{0,005}/Nb$
nach 100h Diffusionsglühung bei
785 °C

$X = Cu \square, Ge \circ, Ga \oplus, Si \times, In \blacksquare$

Drahtdicke = 0,36 mm ϕ

Niobkern ~ 0,1 mm ϕ

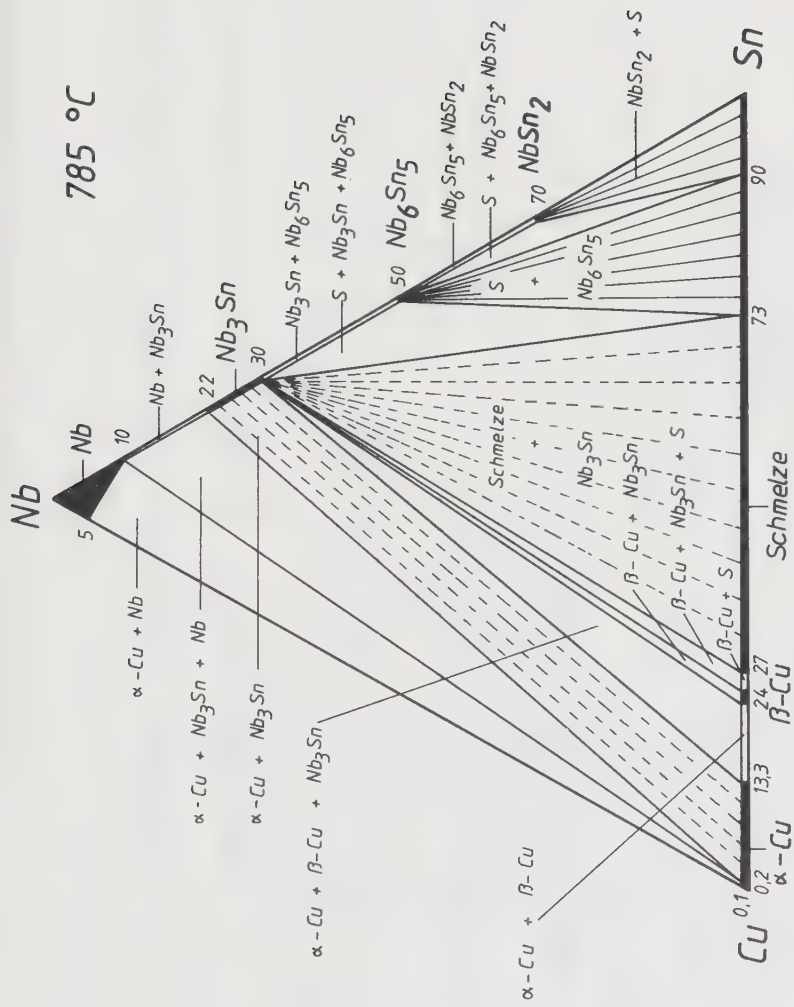


Abb. 2 Ternäres System CuSnNb bei 785 °C
(schematisch)

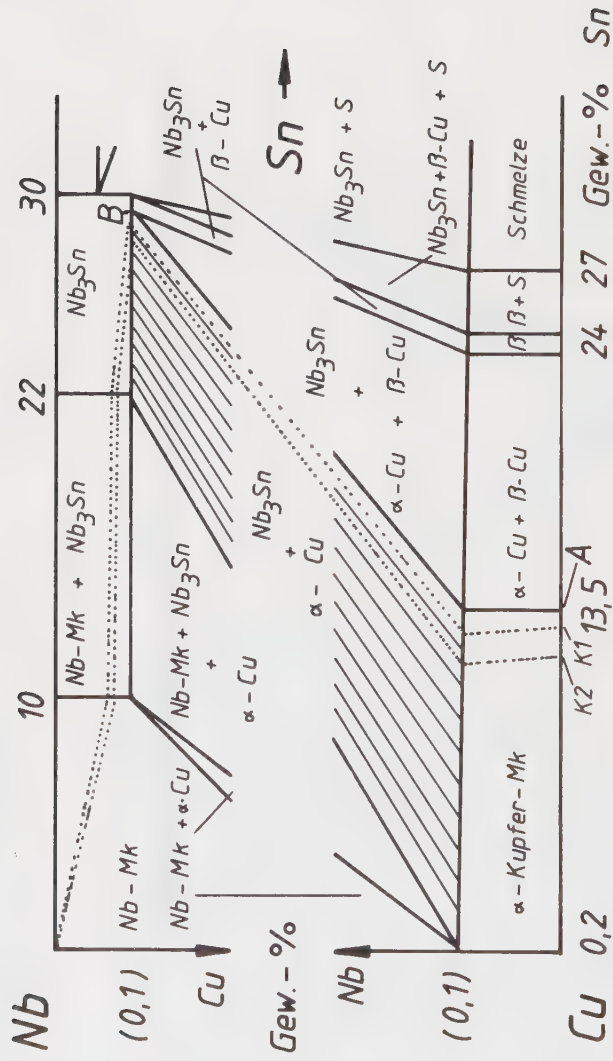


Abb. 3 Diffusionswege K1 und K2 im ternären System CuSnNb bei 785 °C (schematisch)

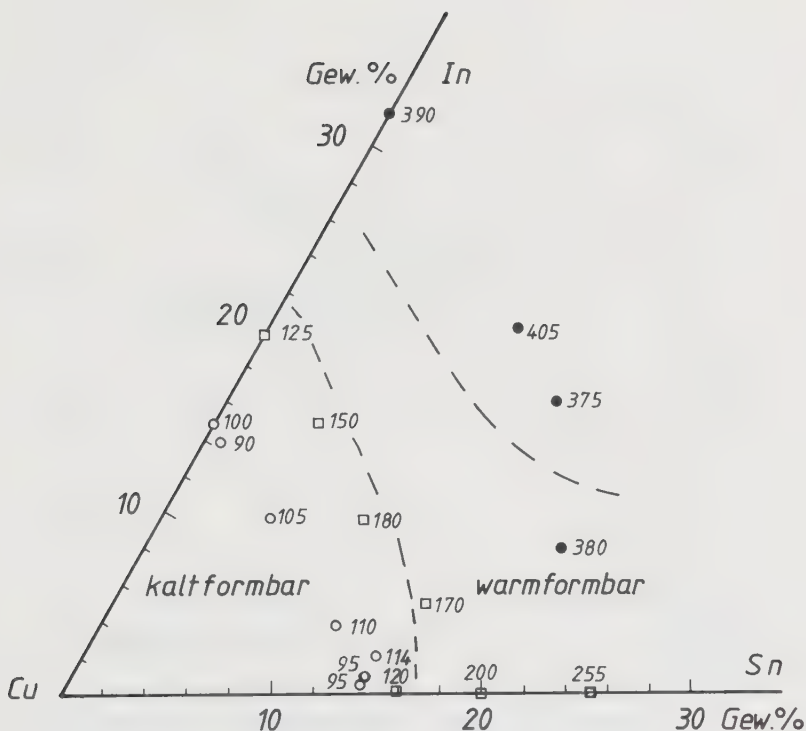


Abb. 4 Kupferecke des Systems CuSnIn
Gefüge nach 115h/650 °C/H₂O:

○ homogen α □ $\alpha + \beta$ ● homogen β
(Zahlenwerte = HV 5)

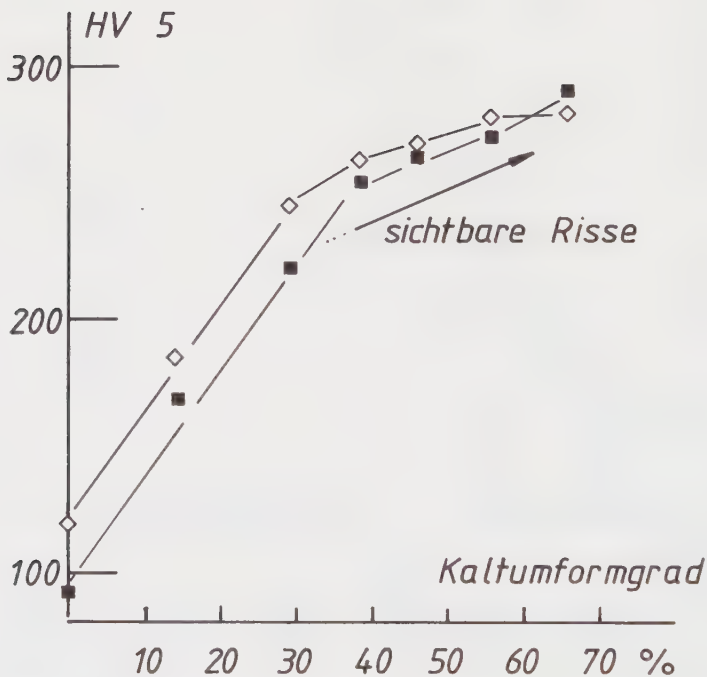


Abb. 5 HV 5 von $\diamond$ CuSn15
und $\blacksquare$ CuSn14In1,0

Ausgangszustand: 115h/650 °C/H₂O

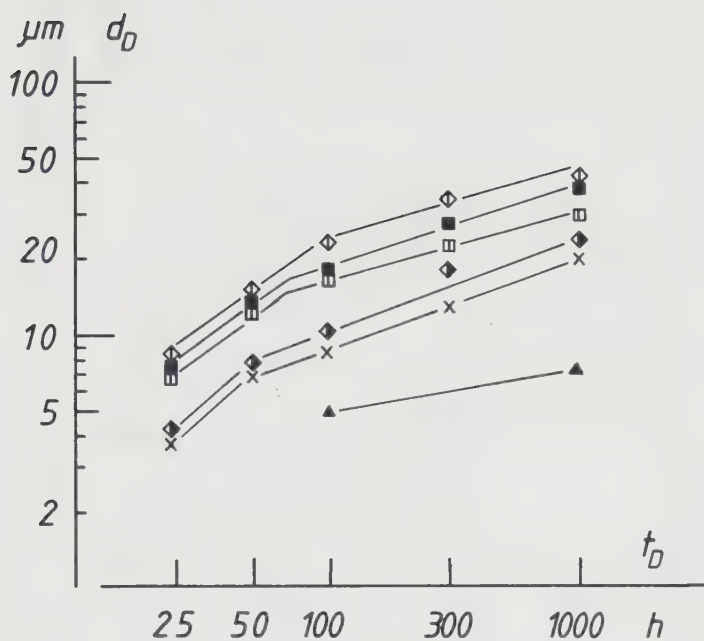


Abb. 6 Nb_3Sn -Schichtenwachstum in $CuSnIn/Niob$ -Verbunddrähten bei $785^\circ C$:

- | | |
|-----------------------------------|-----------------------------------|
| $\diamond$ $CuSn14In\ 2,0/Nb$ | $\diamond$ $CuSn11In\ 4,0/Nb$ |
| $\square$ $CuSn14In\ 0,5/Nb$ | $\times$ $CuSn10In10/Nb$ |
| $\blacksquare$ $CuSn14In\ 1,0/Nb$ | $\blacktriangle$ $CuIn14Sn1,0/Nb$ |

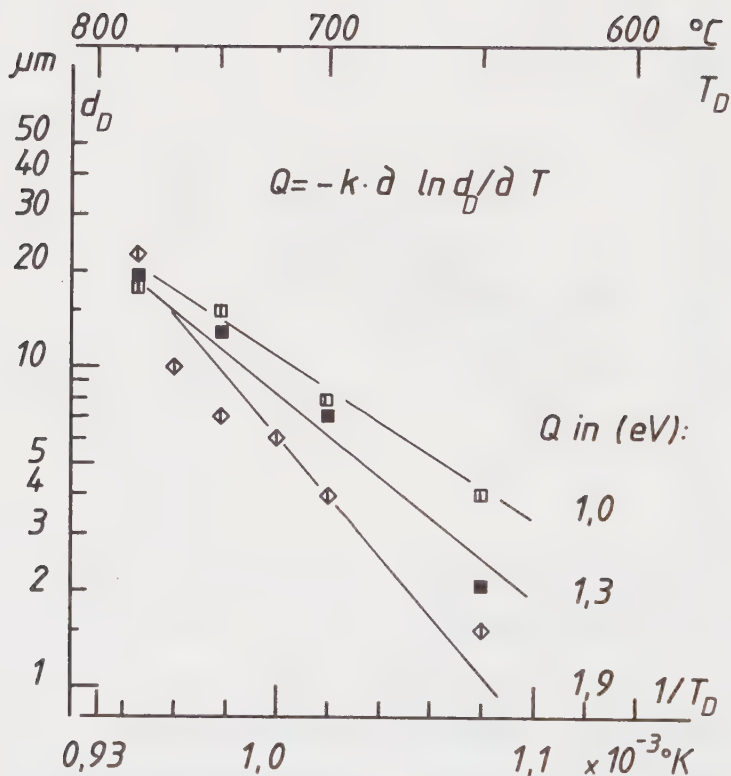


Abb. 7 Nb_3Sn - Schichtdicke
nach Reaktionsglühung 100 h

□ CuSn 14 In 0,5 / Niob

■ CuSn 14 In 1,0 / Niob

◇ CuSn 14 In 2,0 / Niob

[CuSn 10/Nb , 20hGlühzeit: $Q = 0,54 \text{ eV}^{45)}$]

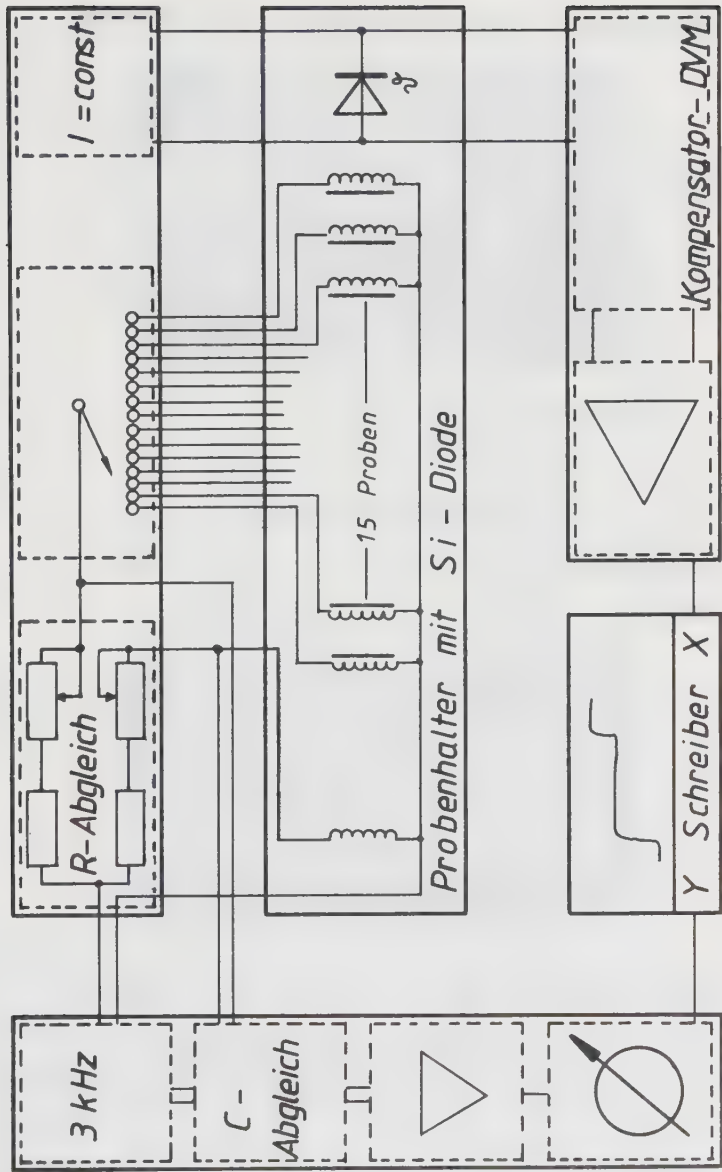


Abb. 8 Schaltschema für induktive T_c -Messung

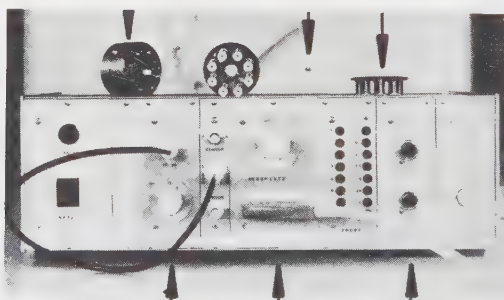
Meßbrücke xy-Schreiber Probenlift

DVM



a) Gesamtansicht

Si- Temperaturdiode
Cu- Ausgleichs-
körper 2 x 8 Meß-
spulen



Konstantstromquelle R- Abgleich
Meßstellenumschaltung

b) Steuergerät mit zerlegtem Probenhalter

Abb. 9 Anordnung zur T_c -Messung

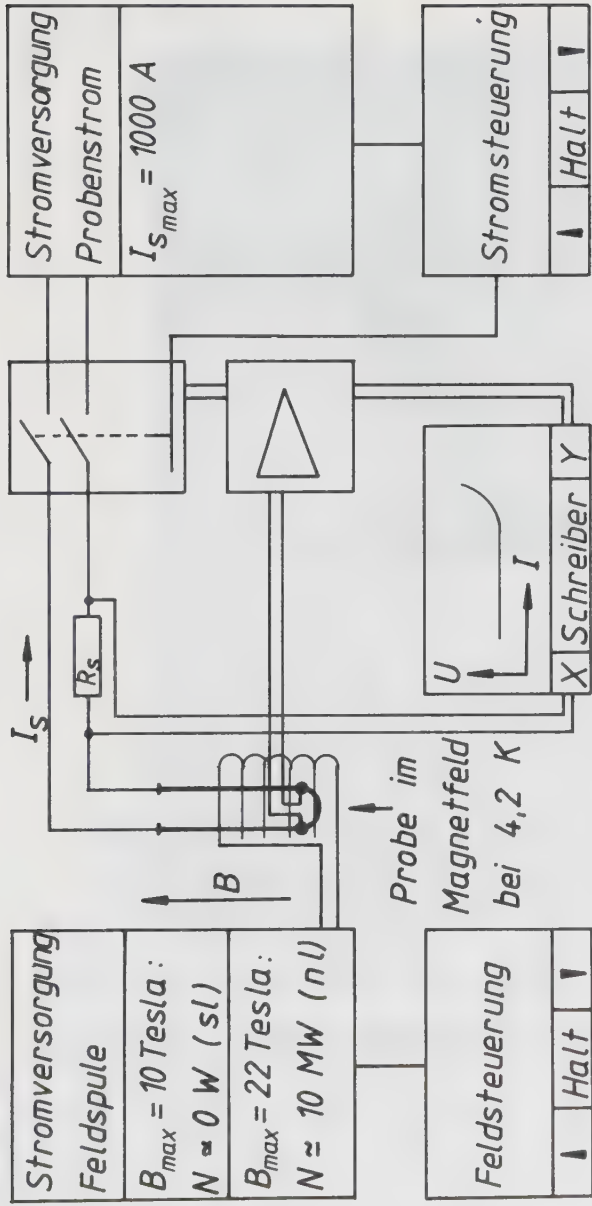
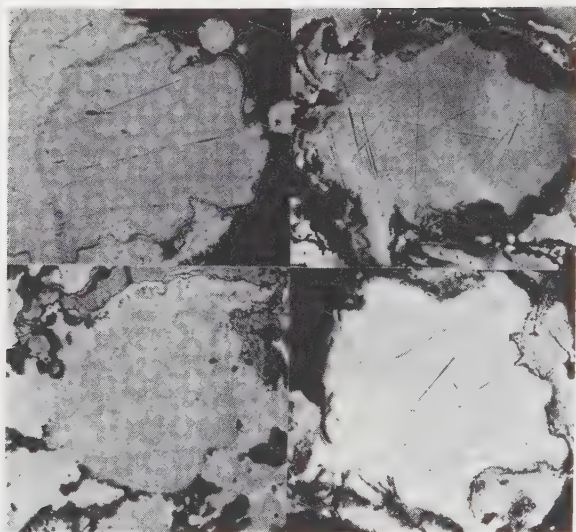


Abb. 10 Schaltschema für $I_c(B)$ -Messung

ohne Zusatz

+ Ge



+ Si

100 μm 

+ In

Abb. 11 Bildung von Nb_3Sn -Schichten in Cu/Nb-Verbunddraht nach 24 h/785 °C in gesättigter Zinnatmosphäre mit Zusätzen von 1,0 Gew.-% Germanium, Silizium oder Indium

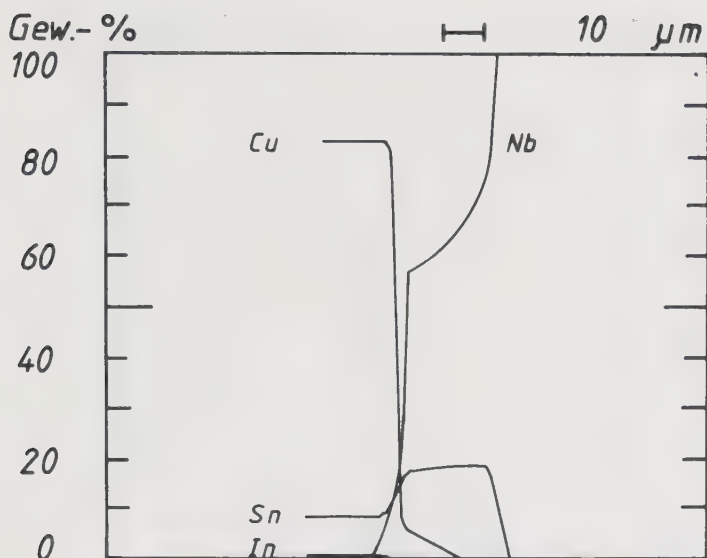


Abb. 12 Diffusionsschicht
zwischen $\text{CuSn}_{13}\text{In}_{0,85}$ und
Niob nach 100 h / 785 °C

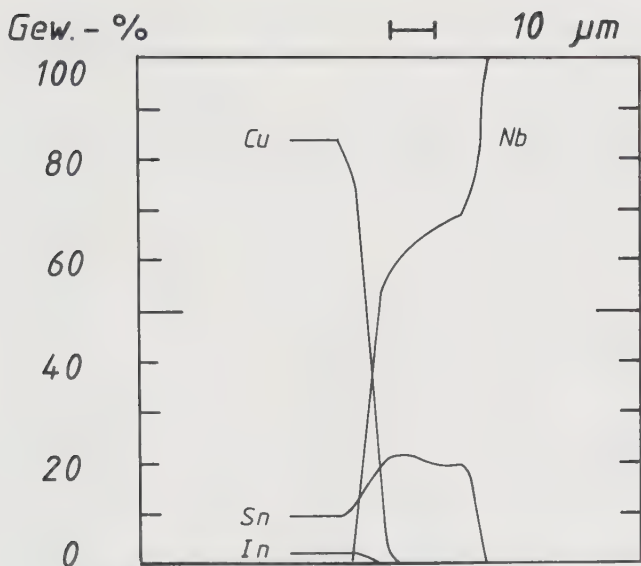


Abb. 14 Diffusionsschicht
zwischen $\text{CuSn}_{14}\text{In}_{1,0}$ und
Niob nach 100 h / 785 °C

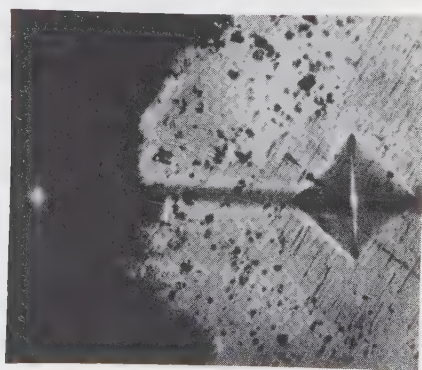
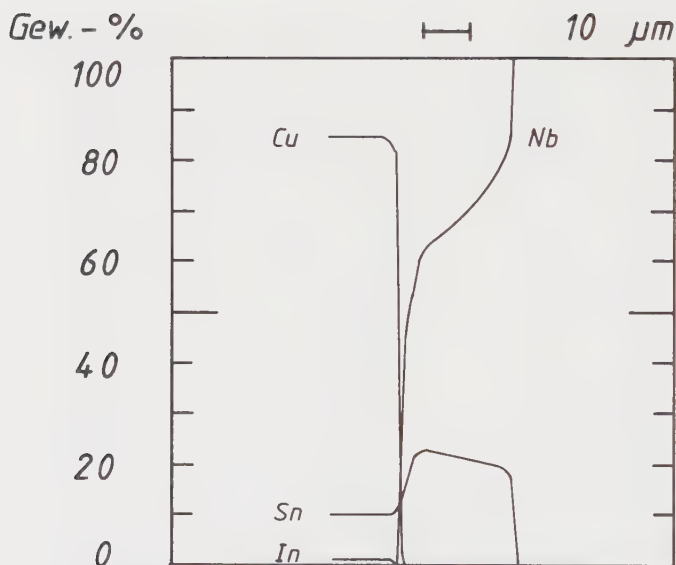


Abb. 15 Diffusionsschicht
zwischen $\text{CuSn}_{14}\text{In}_{0,5}$ und
Niob nach 100 h/785 °C

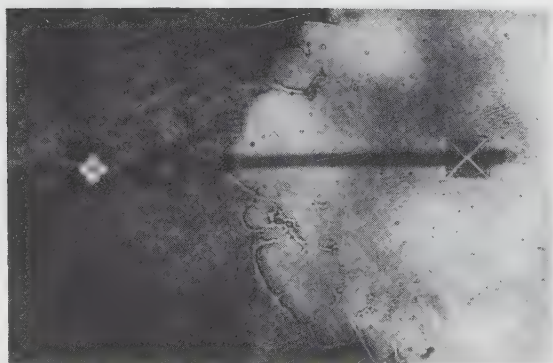
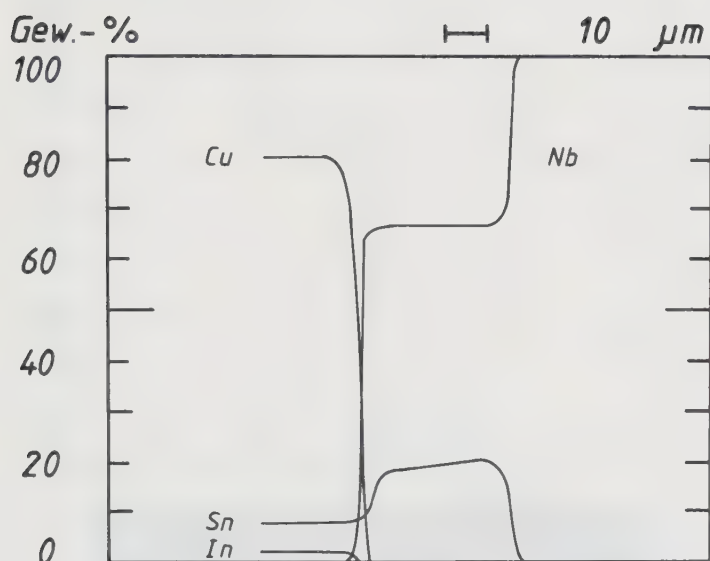


Abb. 16 Diffusionsschicht
zwischen $\text{CuSn}_{14}\text{In}_2$ und
Niob nach 100 h / 785 °C

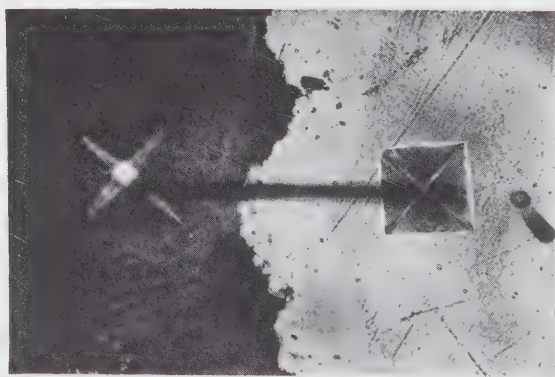
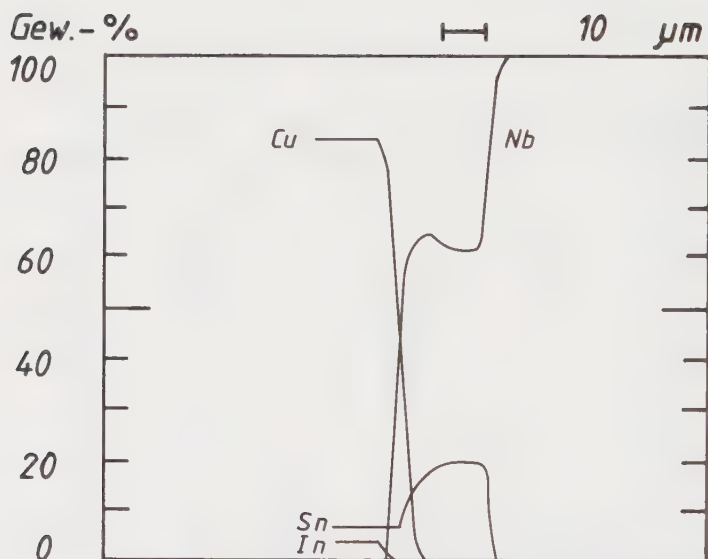


Abb. 17 Diffusionsschicht
zwischen $\text{CuSn11In}_{\text{v}}$ und
Niob nach 100 h/785 °C

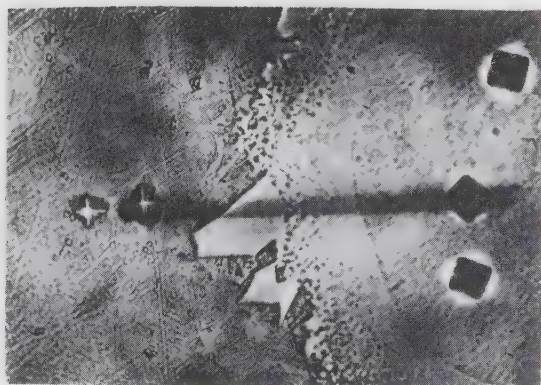
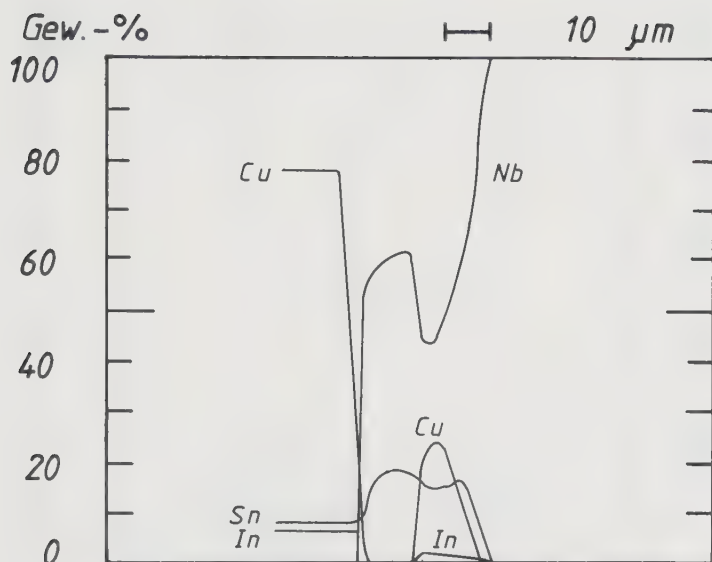


Abb. 18 Diffusionsschicht
zwischen CuSn10In10 und
Niob nach 100 h/785 °C

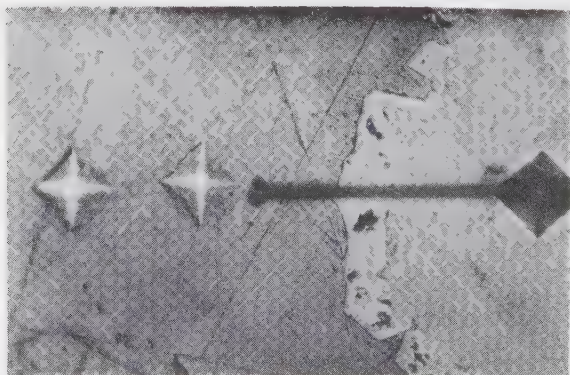
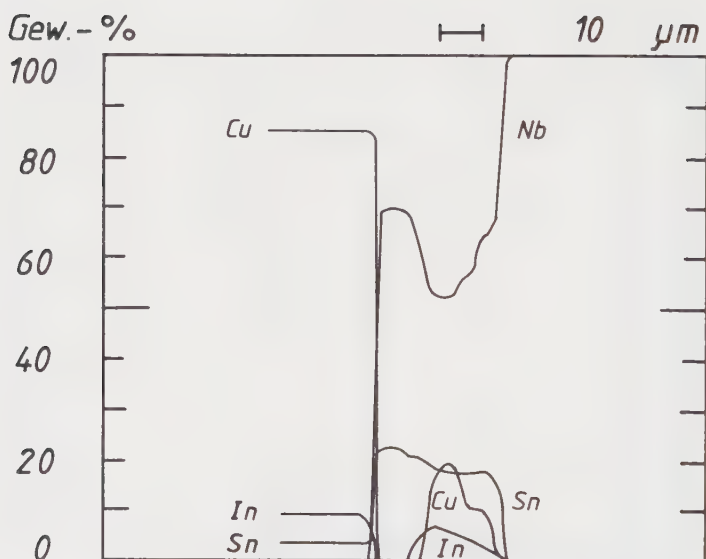


Abb.19 Diffusionsschicht
zwischen CuIn10Sn 5 und
Niob nach 100 h / 785 °C

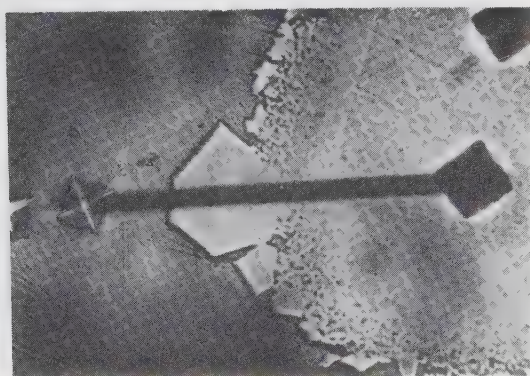
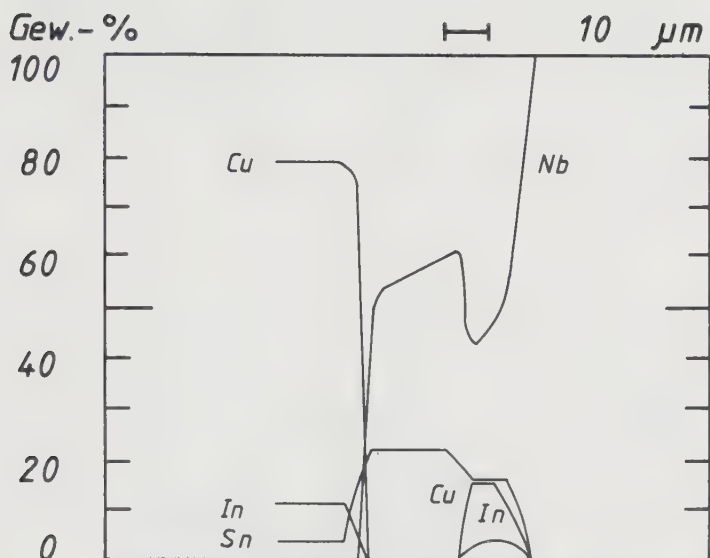


Abb. 20 Diffusionsschicht
zwischen $\text{CuIn}_{15}\text{Sn}_5$ und
Niob nach 100 h / 785°C

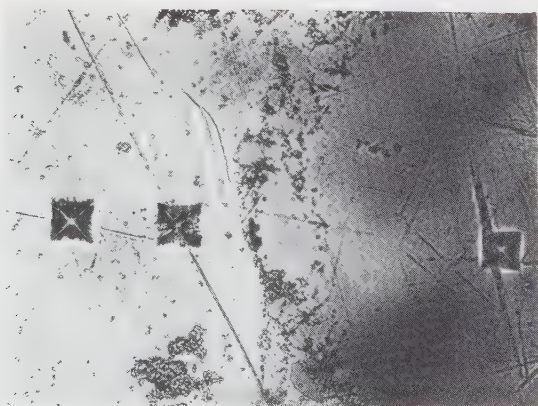
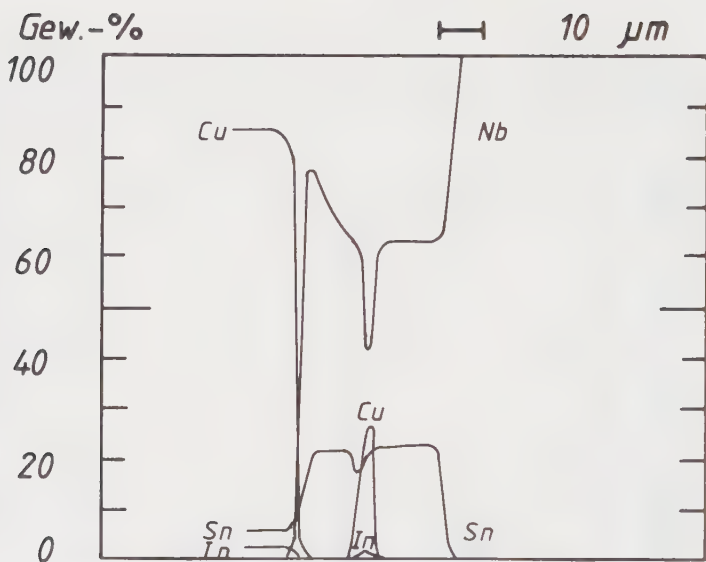


Abb. 21 Diffusionsschicht
zwischen CuSn10In10 und
Niob nach 1000 h / 785 °C

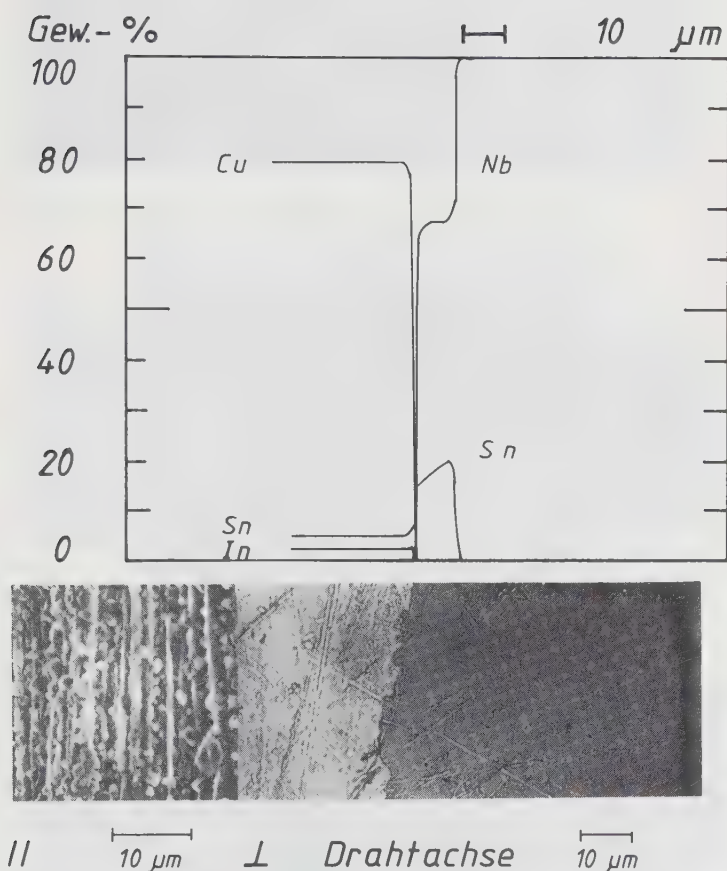


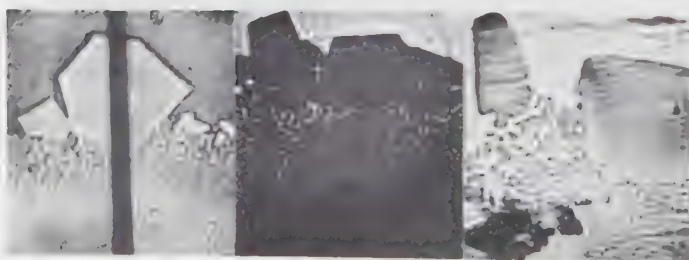
Abb. 22 Diffusionsschicht
zwischen CuIn14Sn1 und
Niob nach 1000h / 785 °C



a) 100 h b) 300 h c) 1000 h
CuSn10In10 10 μ m



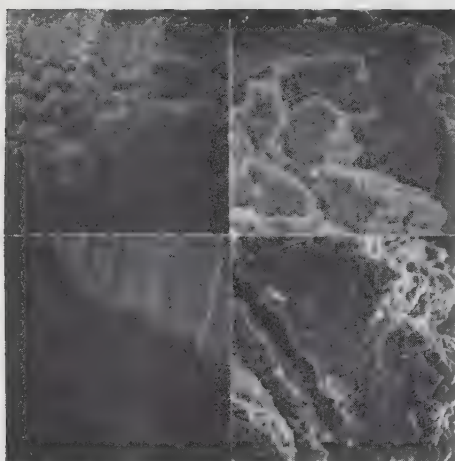
d) 25 h e) 100 h f) 300 h
CuSn5In10 10 μ m



g) 100 h h) 300 h i) 1000 h
CuSn5In15

Abb. 23 Diffusionsschichten zwischen
CuSnIn-Bronzen (großer In-Anteil)
und Niob nach Glühung bei 785 °C

200 h/600 °C 100 h/700 °C



100 h/750 °C 100 h/785 °C

2 μm

20 μm

Abb. 24 Nb_3Sn - Diffusions-
schichten in $\text{CuSn}_{14}\text{In}_{0,5}/\text{Nb}$
(Bronze abgeätzt)
⊥ Drahtachse

25 h 100 h 500 h 1000 h

|| Drahtachse



20 μm

2 μm

⊥ Drahtachse

Abb. 25 Nb₃Sn - Diffusionsschichten in CuSn14In0,85/Nb
nach Glühung bei 785 °C (Bronze abgeätzt)

25 h

100 h

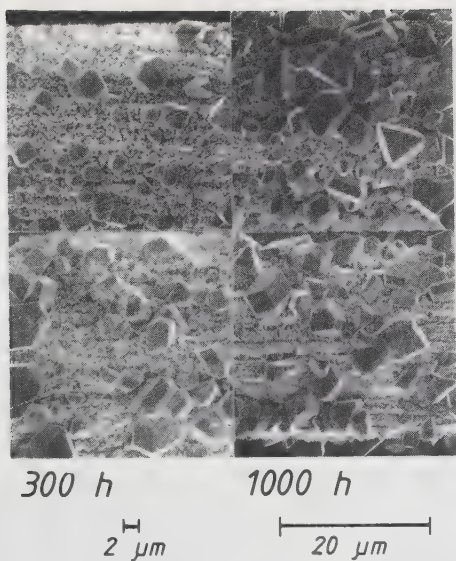


Abb. 26 Nb₃Sn - Diffusions-
schichten in CuSn10In10/Nb
nach Glühung bei 785 °C
(Bronze abgeätzt) // Drahtachse

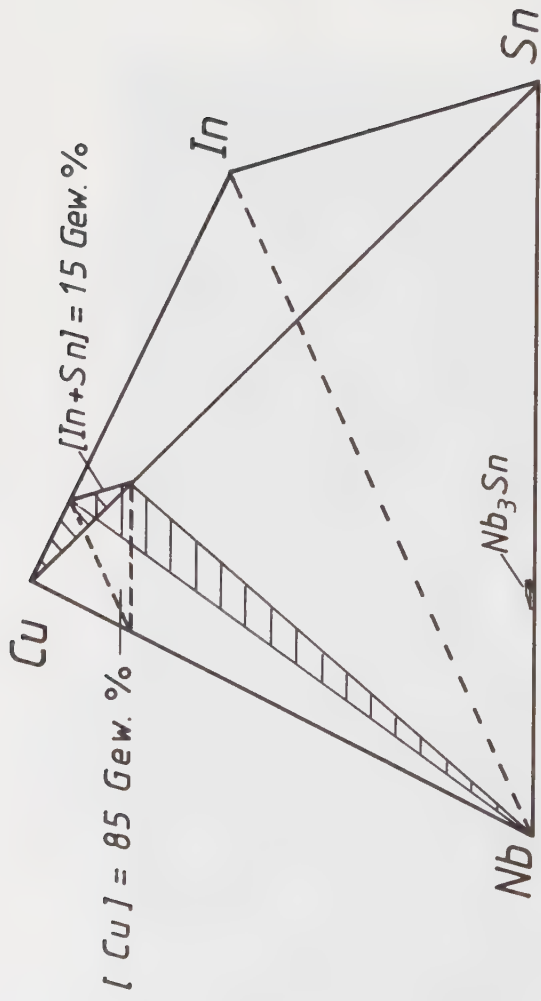
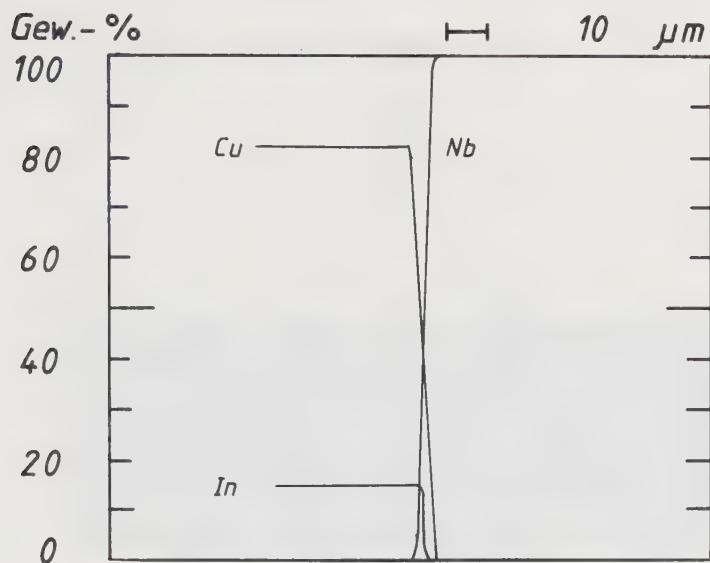


Abb. 27 Phasenebenen im quaternären System
Niob-Zinn-Indium-Kupfer (schematisiert)



11 $10 \mu\text{m}$ $\perp$ Drahtachse $10 \mu\text{m}$

Abb. 28 Diffusionsschicht
zwischen CuIn15 und
Niob nach 100 h/700 °C

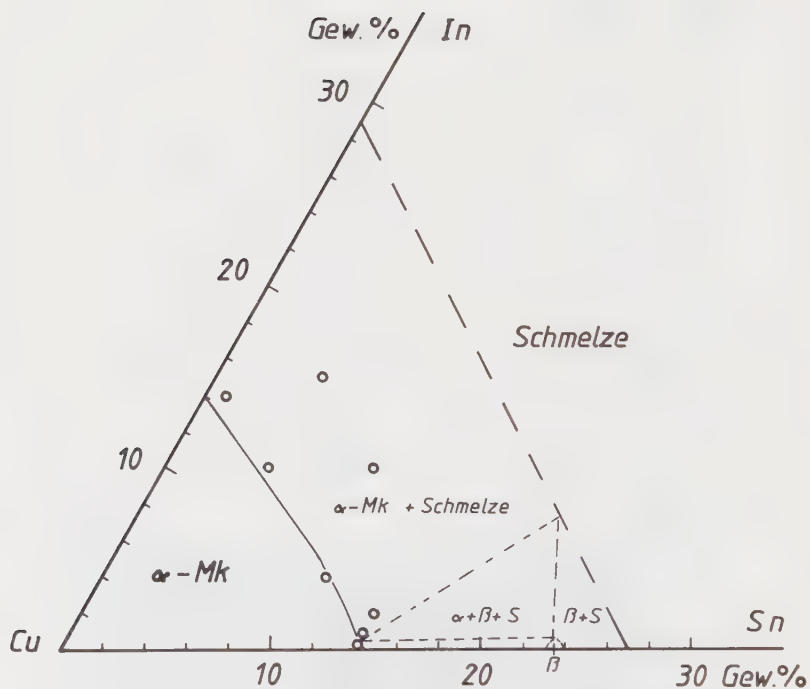
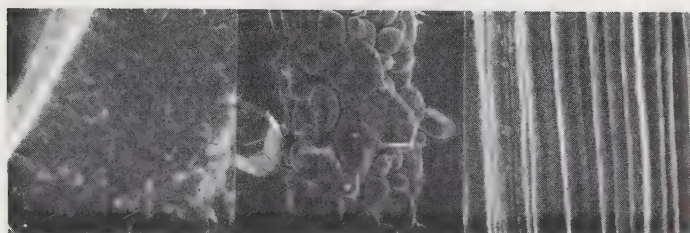


Abb.29 Kupferecke des Systems CuSnIn
bei 785 °C



a)	10 µm	b)	25 µm	c)	10 µm
CuSn 14In 2,0/Nb		CuIn 20/Nb		CuSn10In10/Nb	
100 h / 785 °C		70 h / 1000 °C		ohne Glühung	
Nb ₃ Sn		Niob-Silizid		Niob (Nb ₃ Sn)	

*Abb. 30 Diffusionszonen
verschiedener Bronze/Niob-
Verbunddrähte (Bronze abgeätzt)*

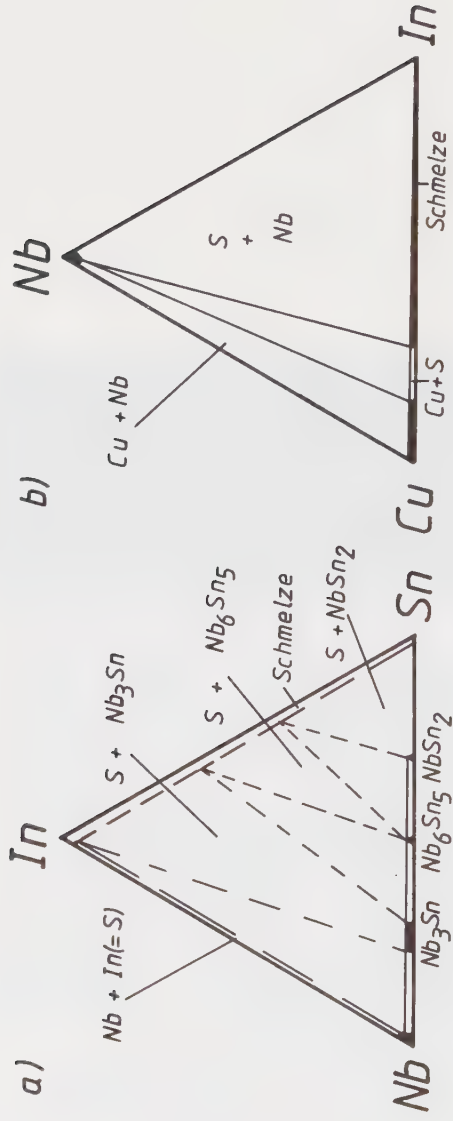
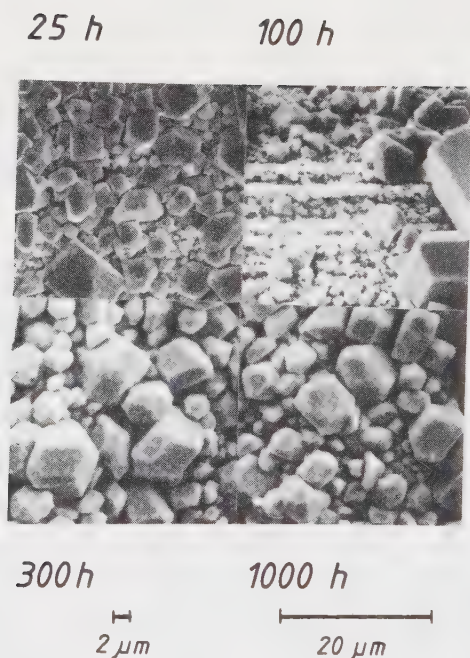


Abb. 31 Ternäre Systeme NbSnIn und CuInNb bei 785 °C (schematisch)



*Abb. 33 Nb₃Sn-Diffusions-
schichten in CuSn14In₂/Nb
nach Glühung bei 785 °C
(Bronze abgeätzt) // Drahtachse*

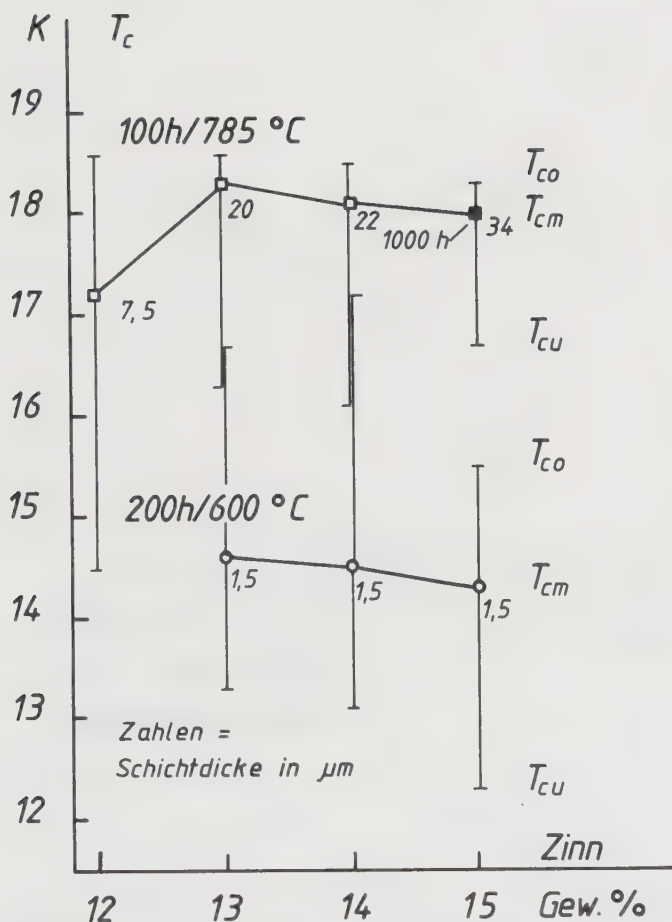


Abb.34 Einfluß von Zinn im CuSn/Nb-Verbunddraht auf T_c nach verschiedener Glühung

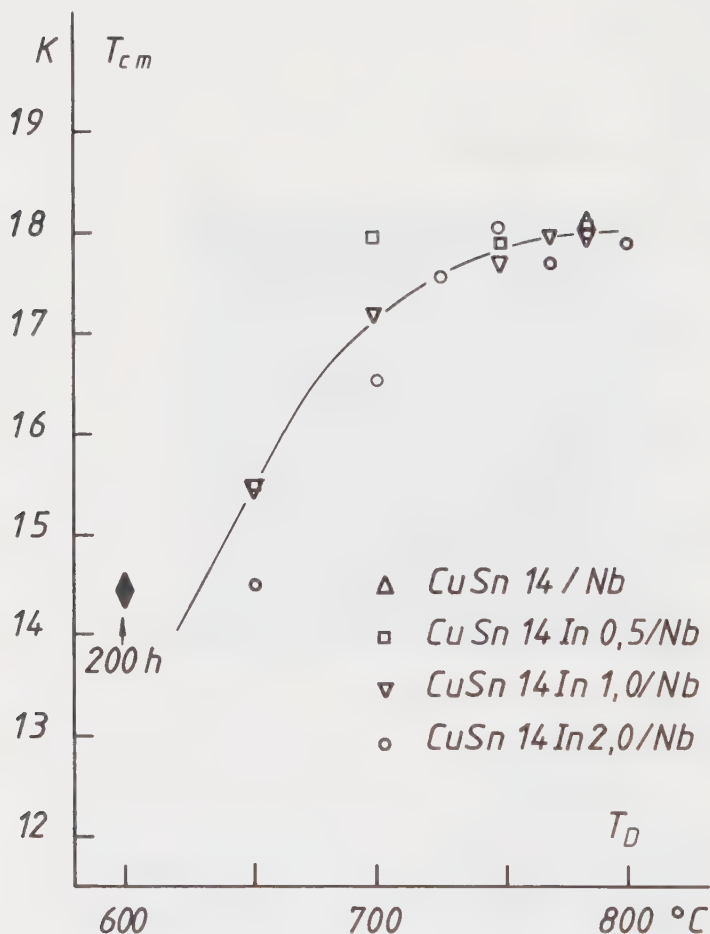


Abb. 35 T_{cm} von CuSn14InX/Nb-Verbunddrähten nach 100 h Diffusionsglühung bei T_D

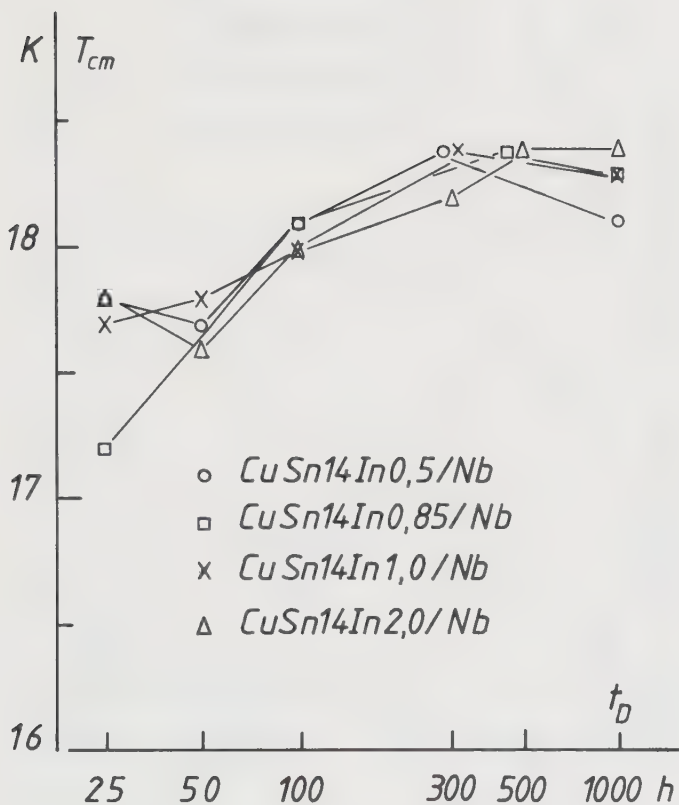


Abb. 36 T_{cm} von $\text{CuSn14(In)}/\text{Nb}$ -Verbunddrähten nach Diffusionszeit t_D bei 785°C

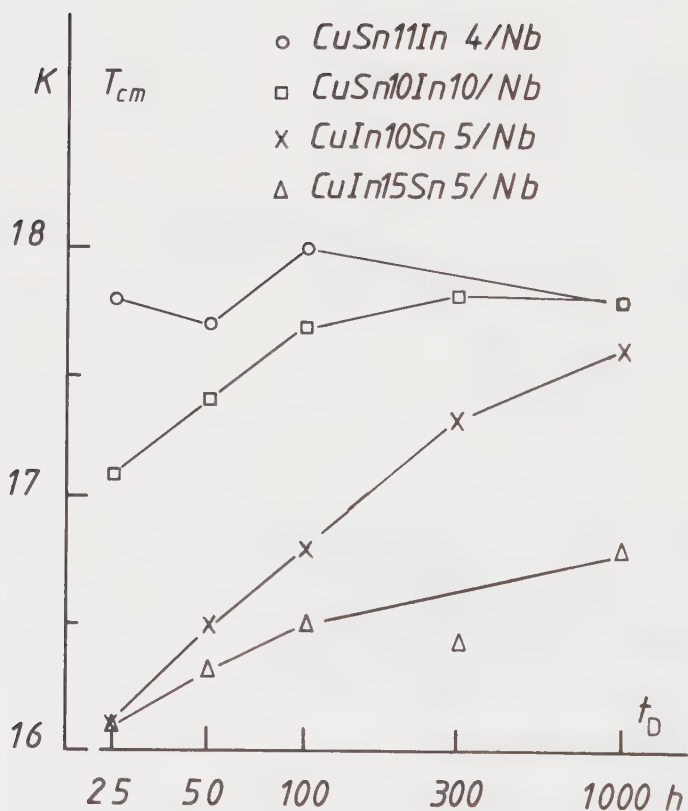


Abb.37 T_{cm} von CuSnIn/Nb -
Verbunddrähten nach Diffusions-
zeit t_D bei $78\text{ }^\circ\text{C}$

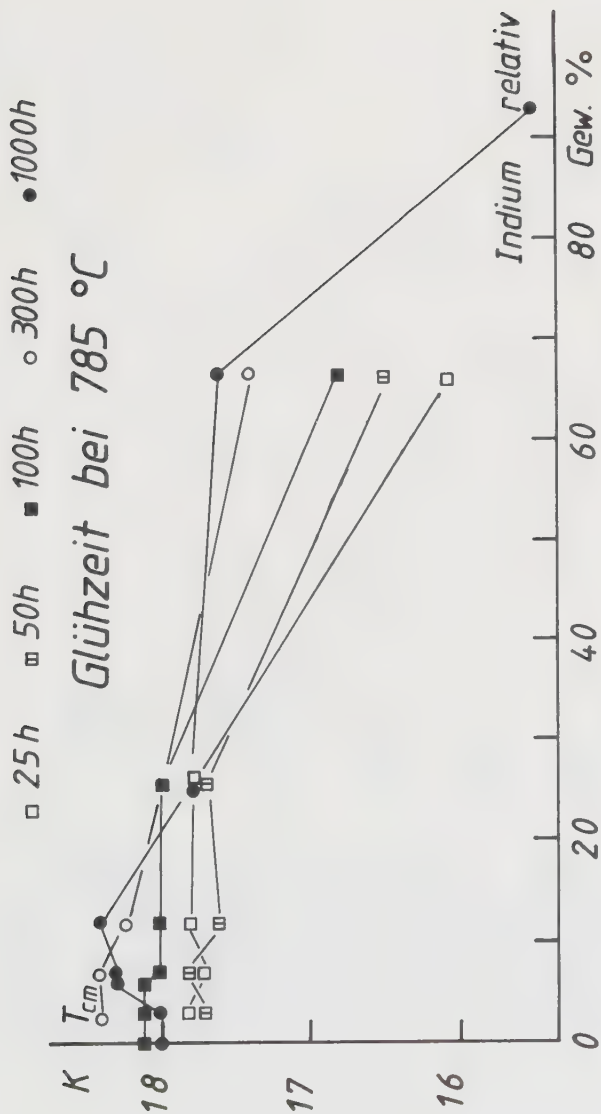


Abb.38 T_{cm} von $Cu(Sn+In)_{15}/Nb$ -Verbunddrähten

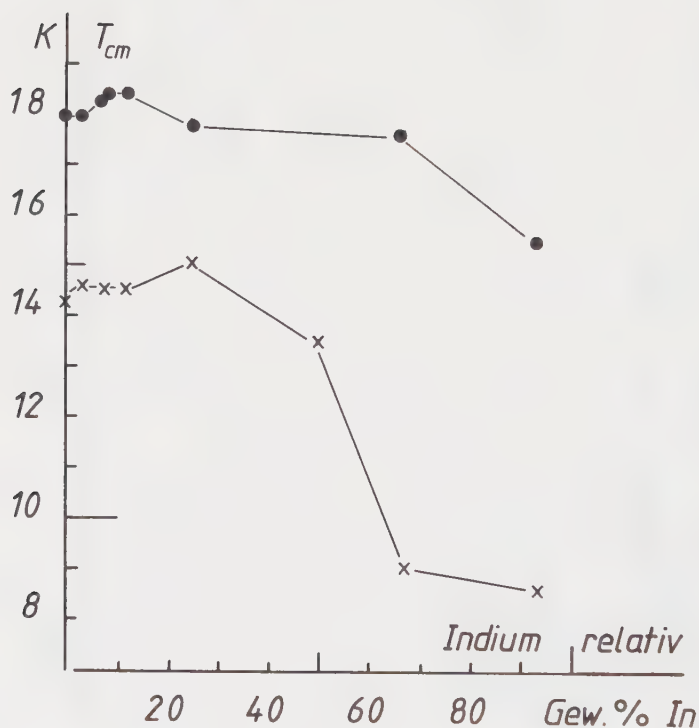


Abb. 39 T_{cm} von $\text{Cu}(\text{Sn}+\text{In})_{15}/\text{Niob}$ -Verbunddrähten nach

● 1000h/785°C

x 200h/600°C

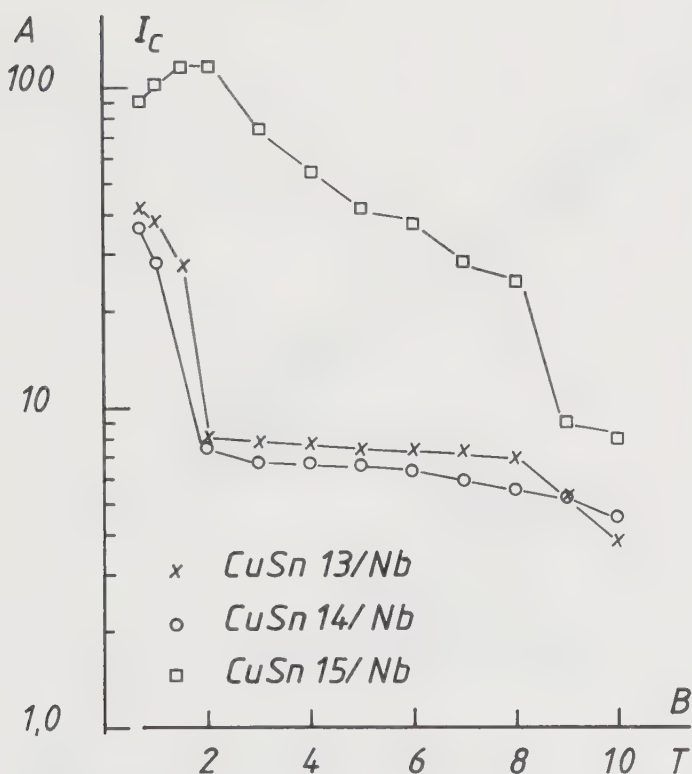


Abb. 40 $I_c(B)$ reiner CuSn/
Nb-Verbunddrähte nach 100h
Diffusionsglühung bei 785 °C

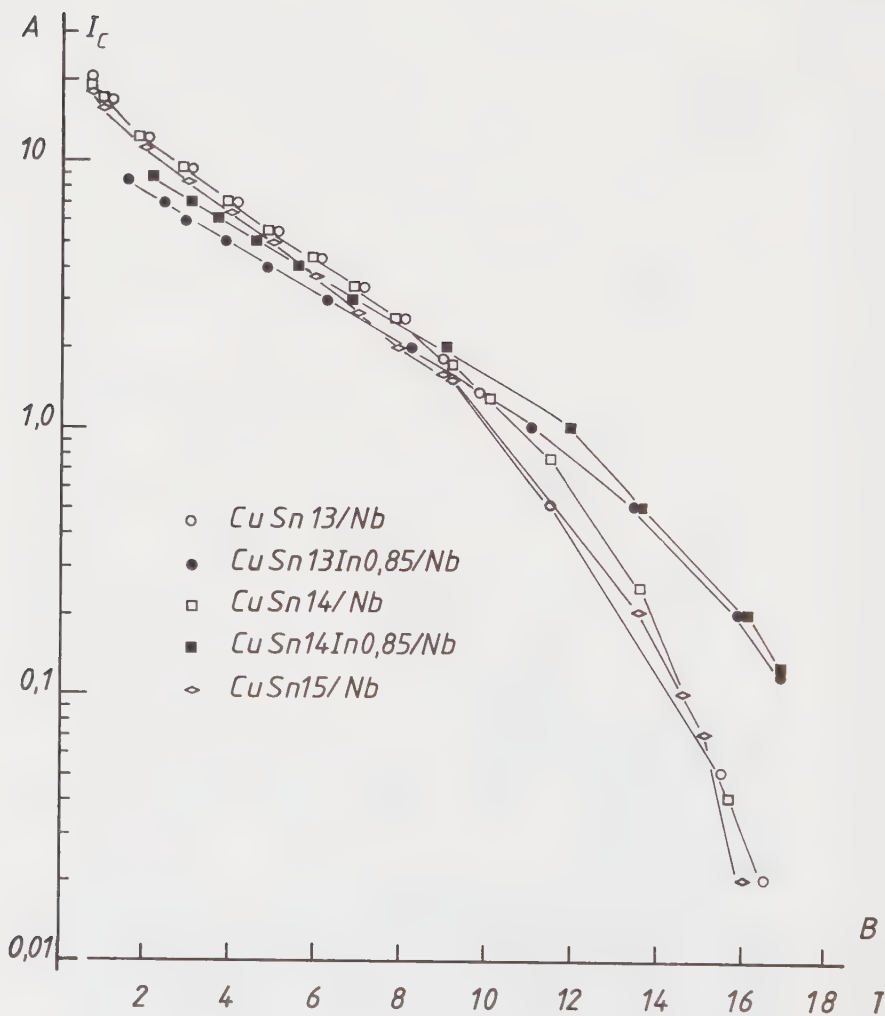


Abb. 41 $CuSn13/Nb$ mit geringen Zusätzen von Zinn und Indium nach 200h/600 °C

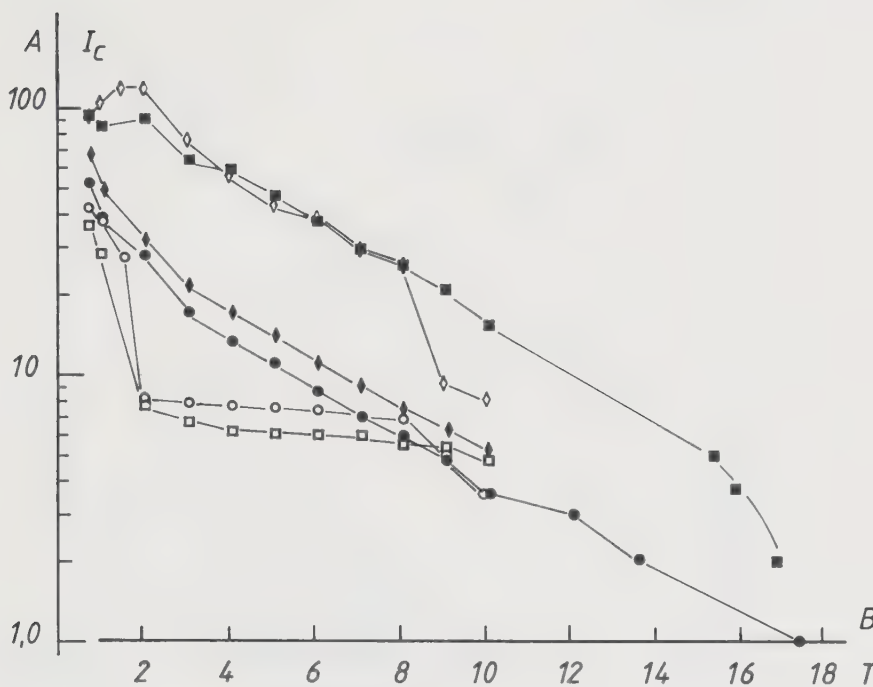


Abb. 42 CuSn13/Nb mit geringen Zusätzen von Zinn, Indium und Silizium nach 100h / 785 °C :

- | | |
|-------------------------------|--|
| $\circ$ CuSn13/Nb | $\bullet$ $\text{CuSn13In}_{0.85}\text{/Nb}$ |
| $\square$ CuSn14/Nb | $\blacksquare$ $\text{CuSn14In}_{0.85}\text{/Nb}$ |
| $\diamond$ CuSn15/Nb | $\blacklozenge$ $\text{CuSn13In}_{0.85}\text{Si}_{0.06}\text{/Nb}$ |

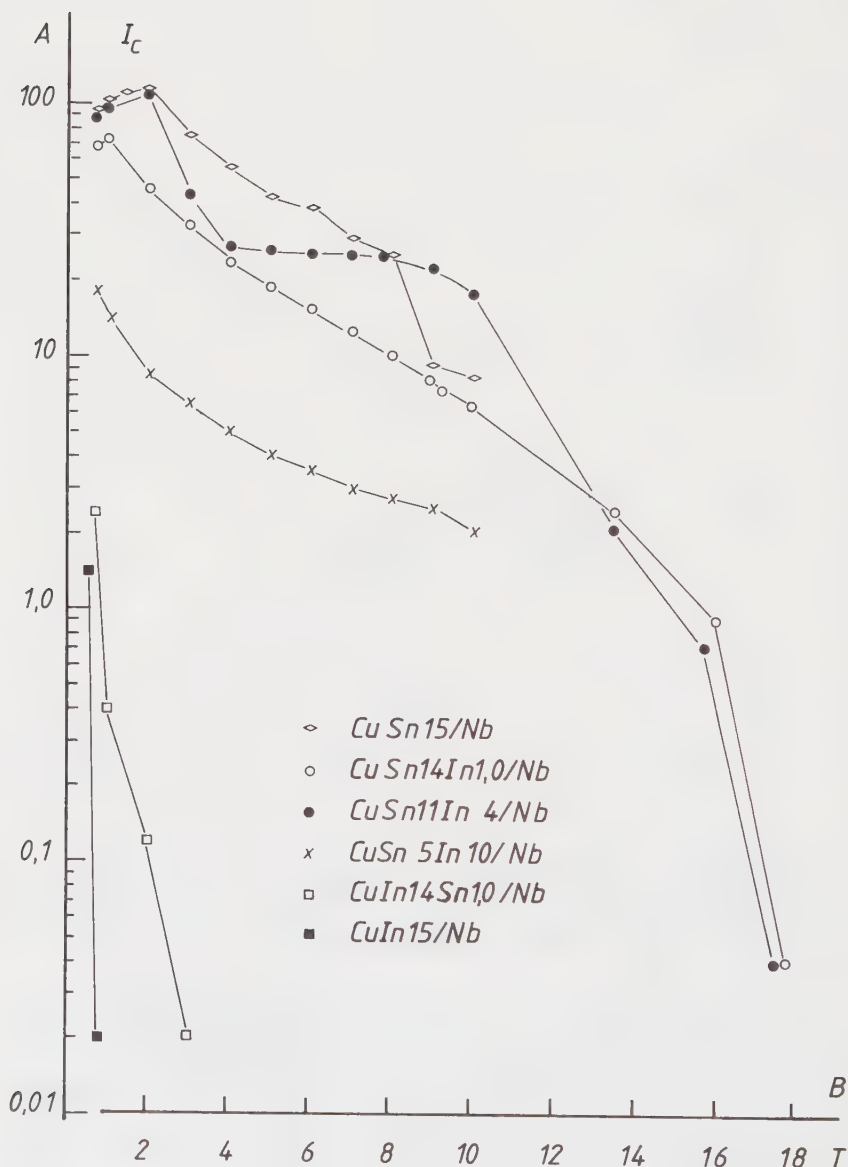


Abb. 43 $I_c(B)$ von Cu(Sn+In) 15/Nb nach 100h Diffusionsglühung bei 785 °C

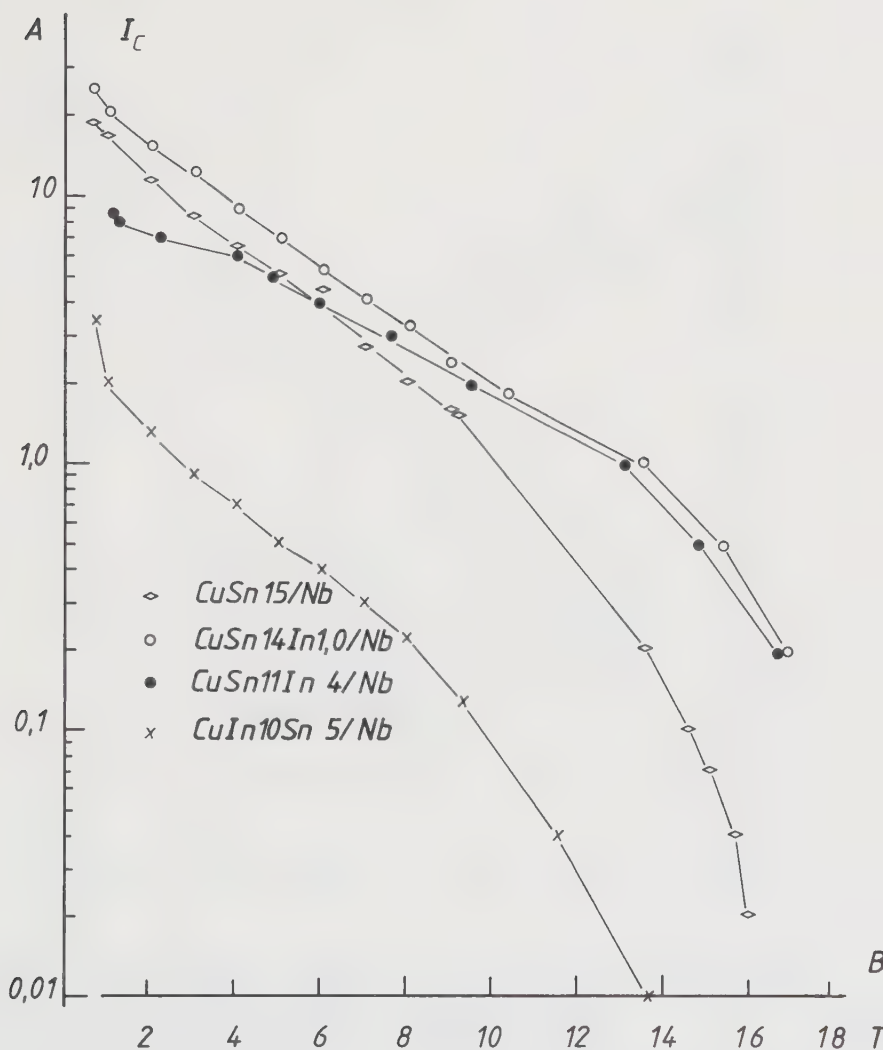


Abb. 44 $I_c(B)$ von $\text{Cu}(\text{Sn}+\text{In})15/\text{Nb}$ nach 200h Diffusionsglühung bei 600°C

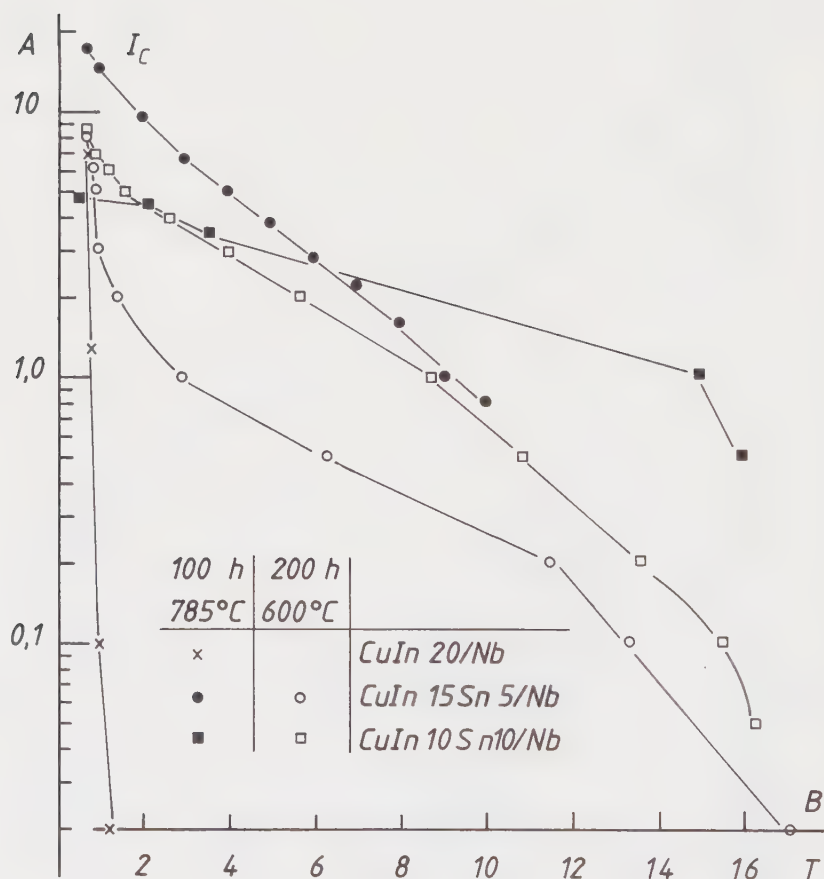


Abb. 45 $I_c(B)$ von $\text{Cu}(\text{In}+\text{Sn})_{20}/\text{Nb}$ nach verschiedener Diffusionsglühung

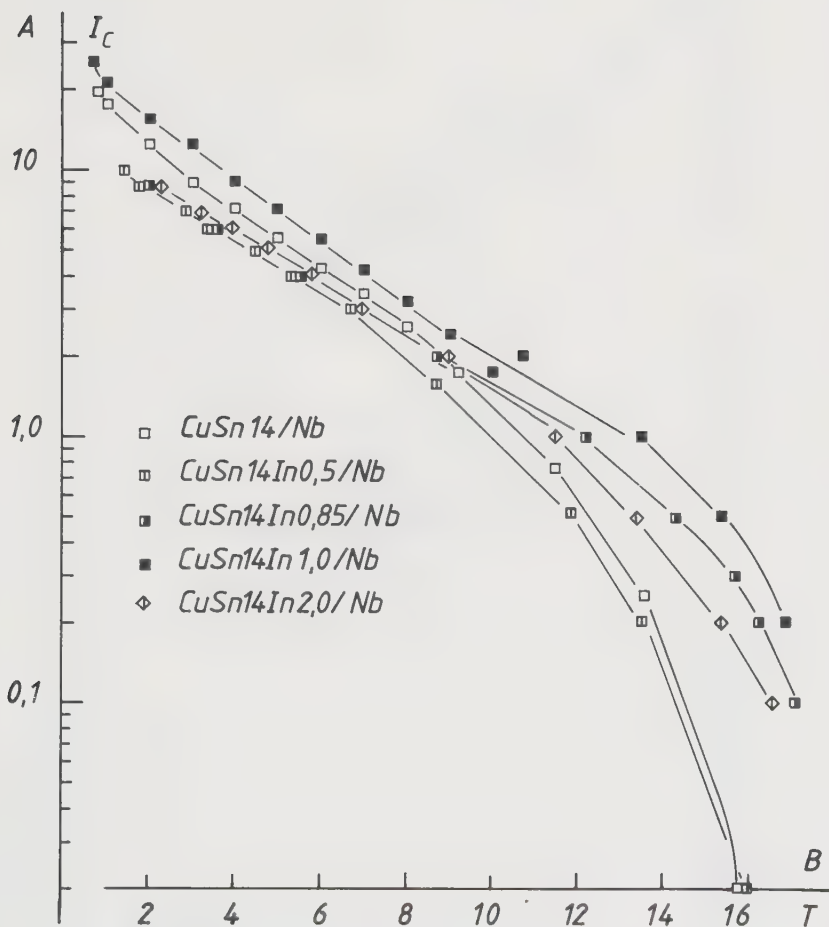


Abb. 46 $I_c(B)$ von CuSn14(In)/Niob nach 200h Diffusionsglühung bei 600 °C

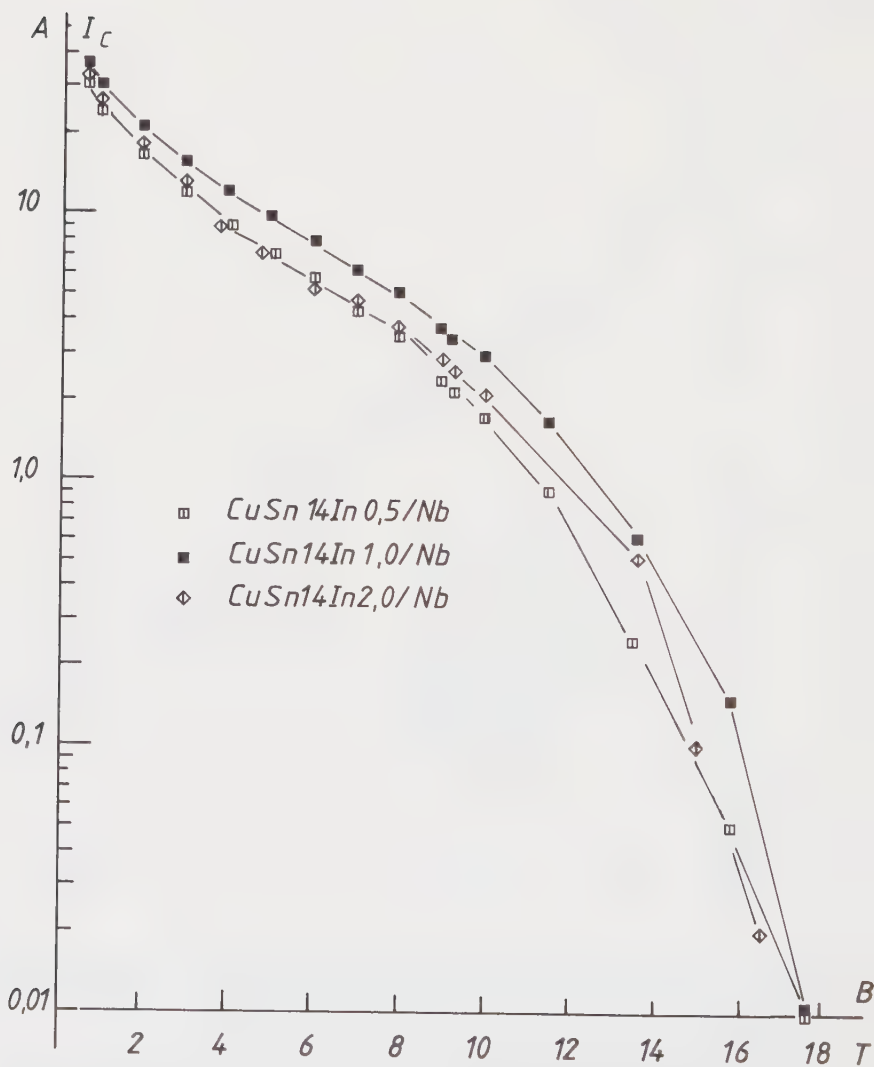


Abb. 47 $I_c(B)$ von CuSn14(In)/Nb nach 100h Diffusionsglühung bei 650°C

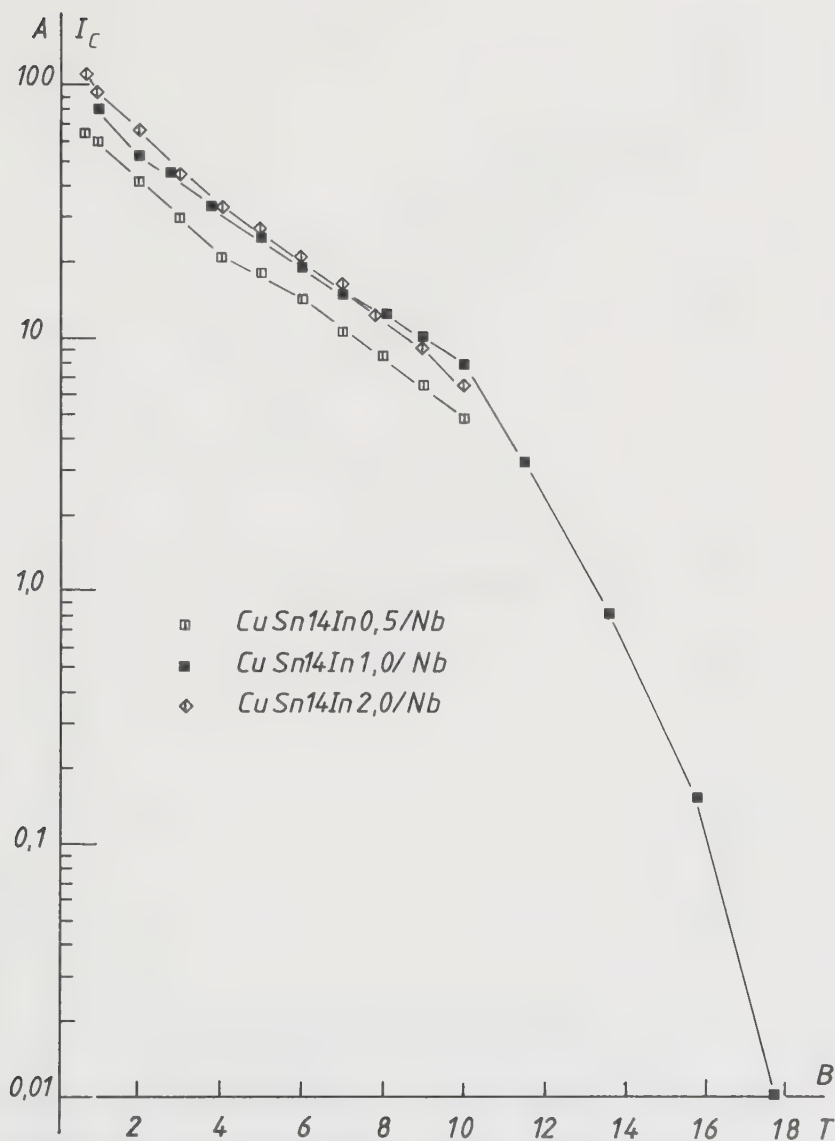


Abb. 48 $I_c(B)$ von $\text{CuSn}_{14}(\text{In})/\text{Niob}$ nach
100h Diffusionsglühung bei 700 °C

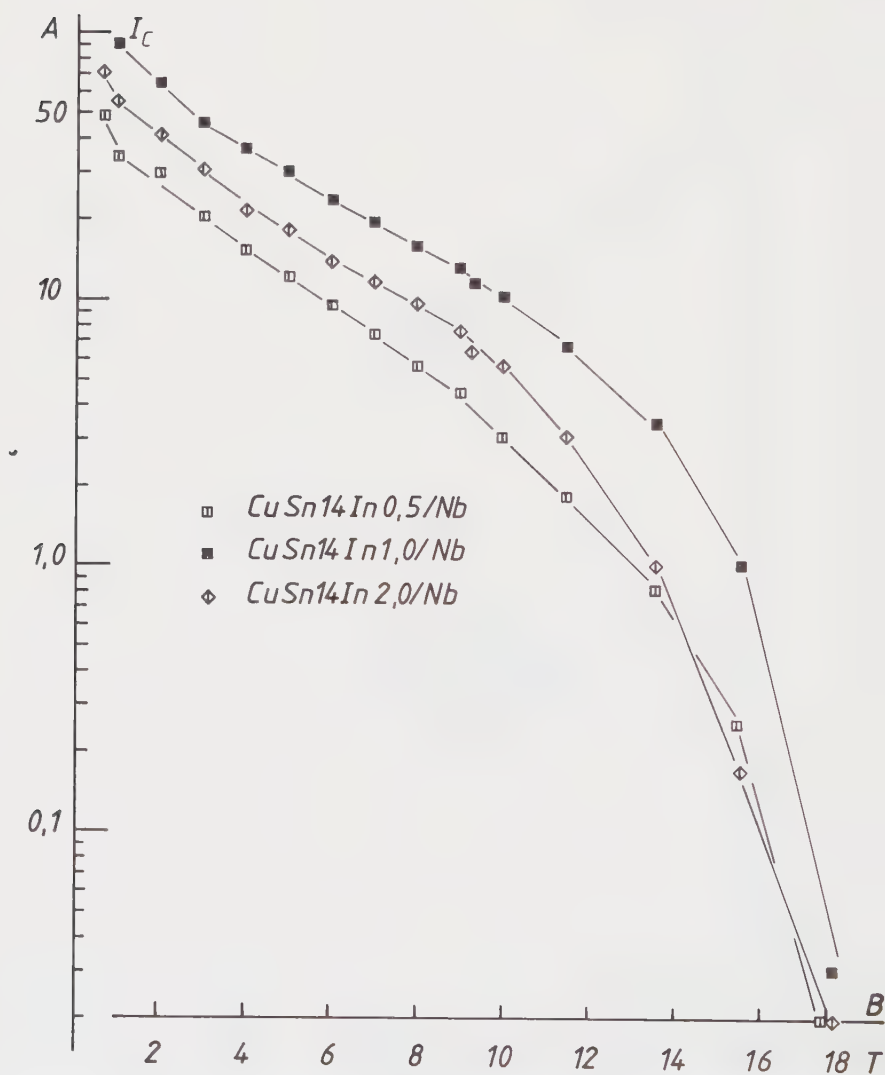


Abb. 49 $I_c(B)$ von $\text{CuSn14(In)}/\text{Nb}$ nach 100h Diffusionsglühung bei 750 °C

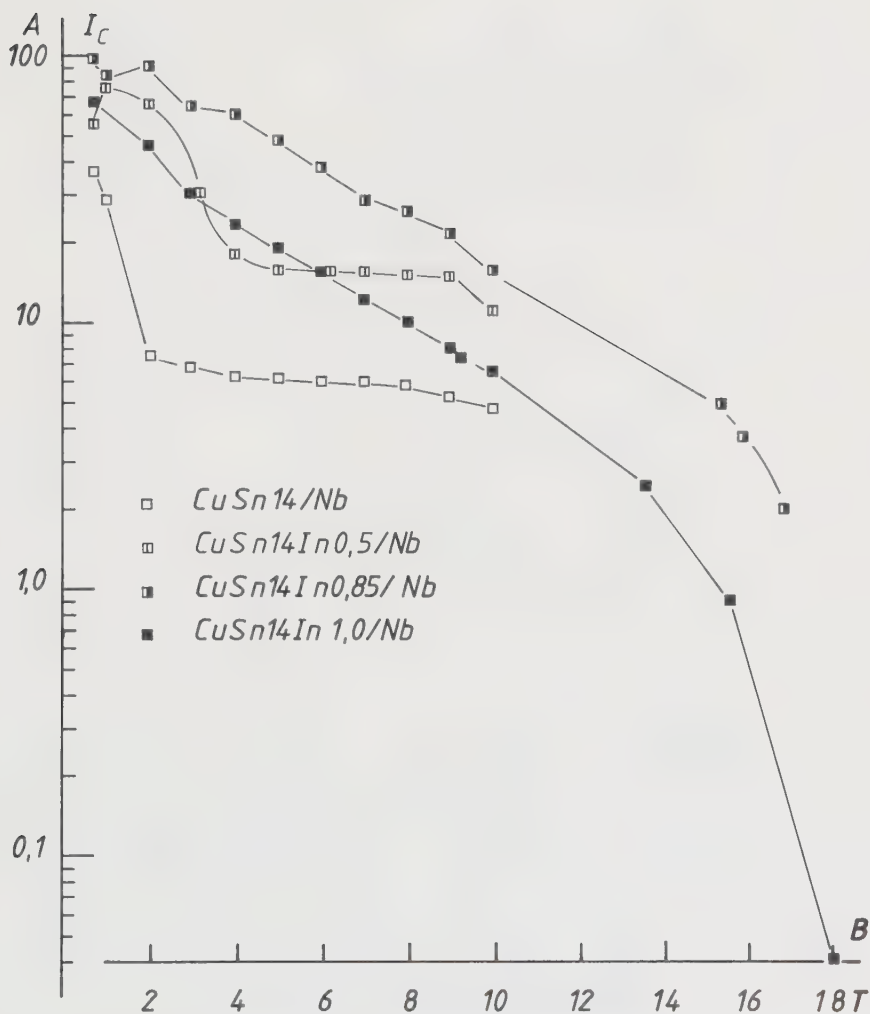


Abb. 50 $I_c(B)$ von CuSn14(In)/Niob nach 100h Diffusionsglühung bei 785°C

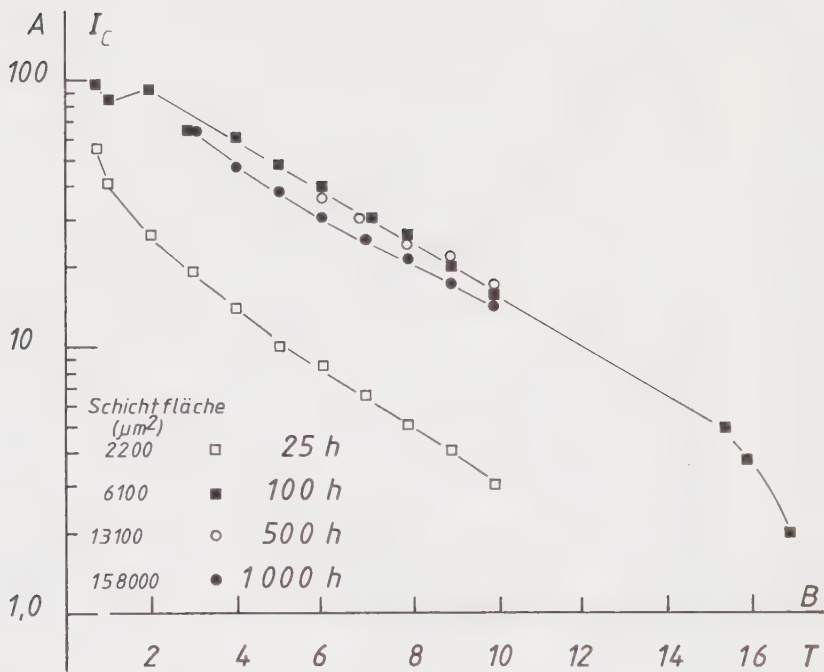


Abb. 51 $I_C(B)$ von $\text{CuSn}_{14}\text{In}_{0,85}/\text{Niob}$
 nach Diffusionsglühung bei 785°C

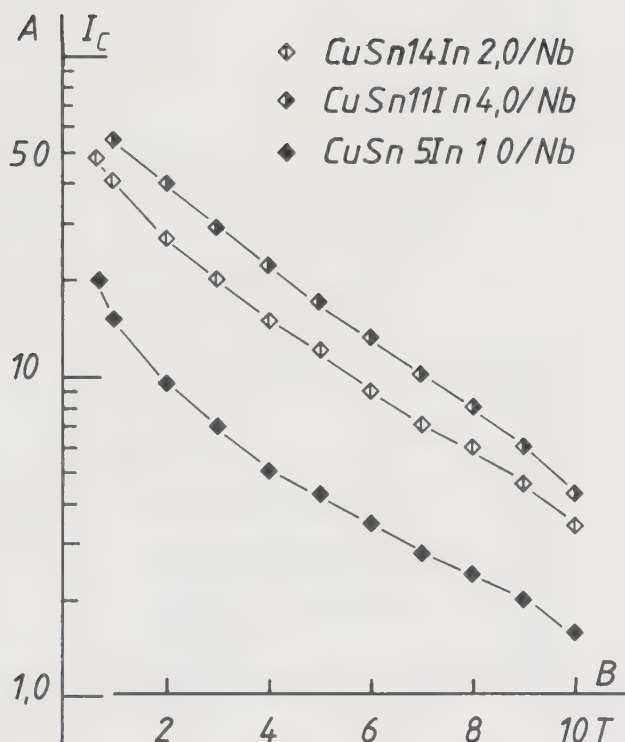


Abb. 52 $I_c(B)$ von CuSnIn/Niob-
Verbunddrähten mit
hohem Indiumanteil
nach 25h Diffusions-
glühung bei 785 °C

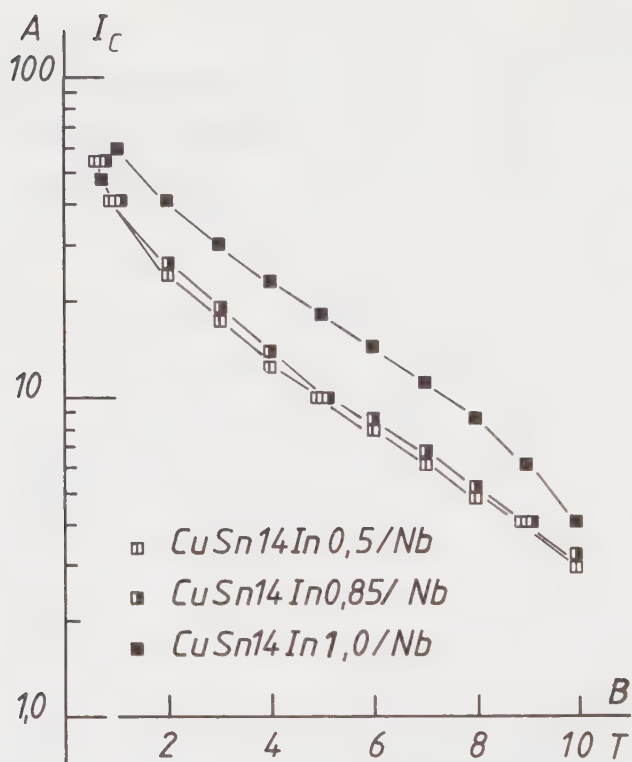


Abb. 53 $I_c(B)$ von CuSn14(In)/Niob-Verbunddrähten nach 25h Diffusionsglühung bei 785 °C

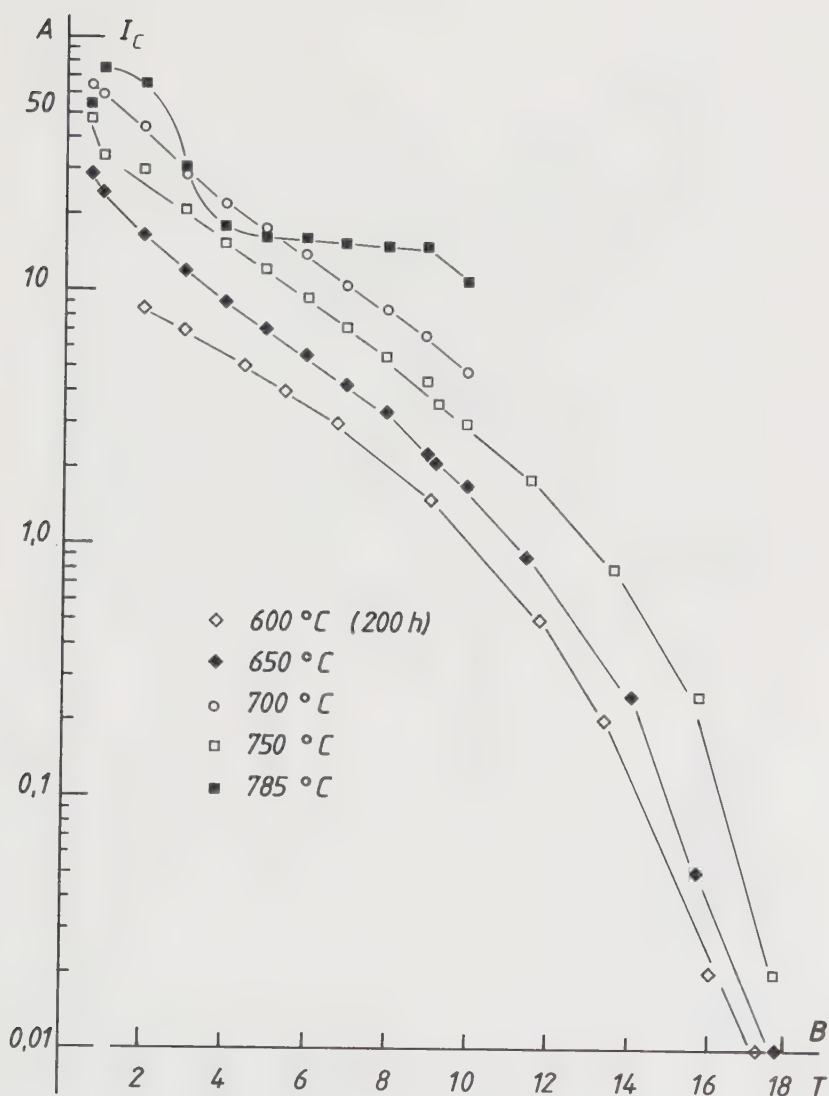


Abb. 54 $I_c(B)$ von $\text{CuSn}_{14}\text{In}_{0.5}/\text{Niob}$ nach 100h Diffusionsglühung bei verschiedener Temperatur

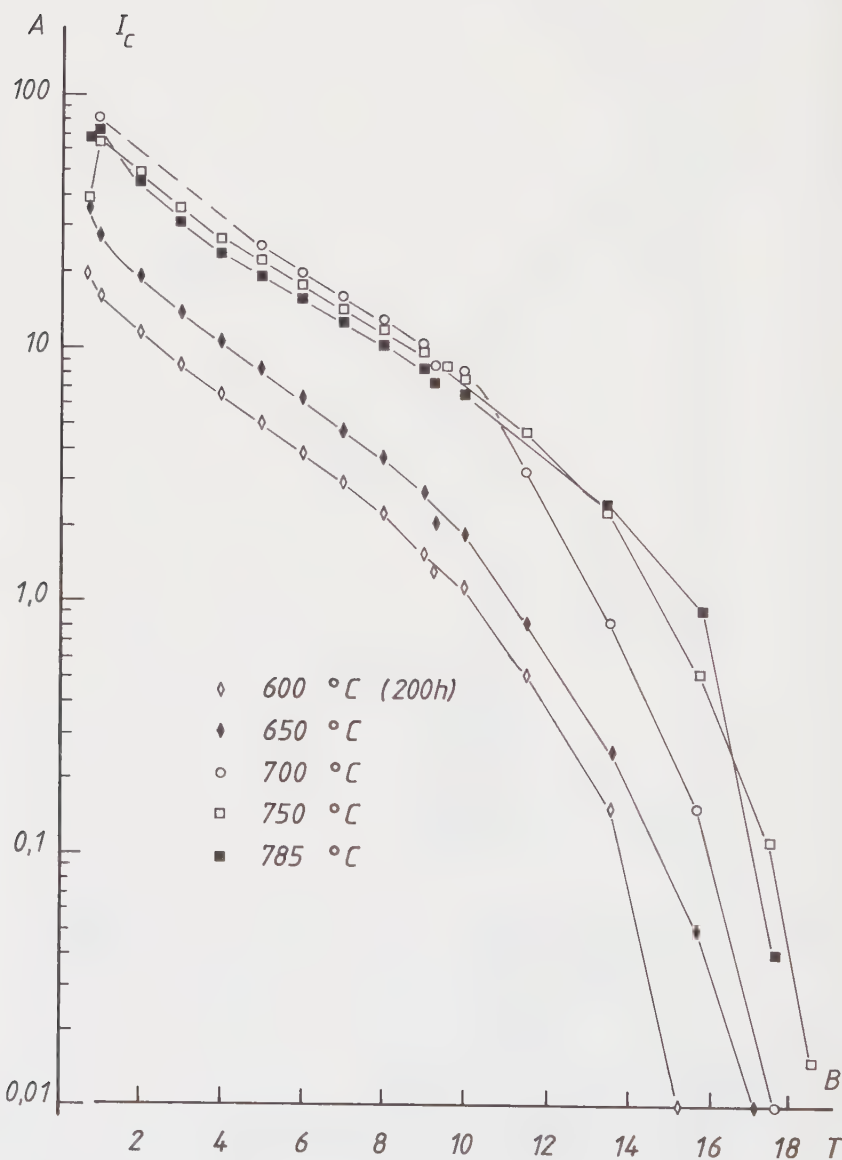


Abb. 55 $I_c(B)$ von $\text{CuSn}_{14}\text{In}_{1,0}/\text{Nb}$ nach 100h Diffusionsglühung bei verschiedener Temperatur

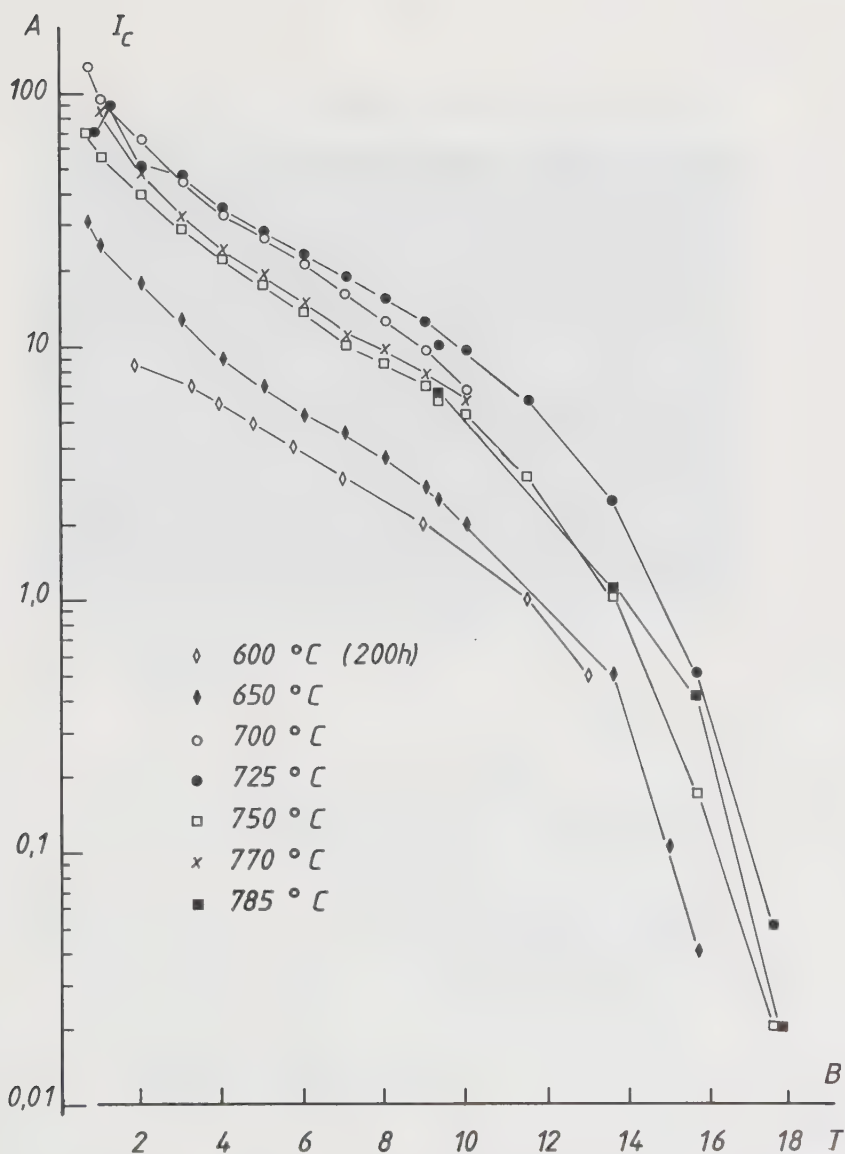
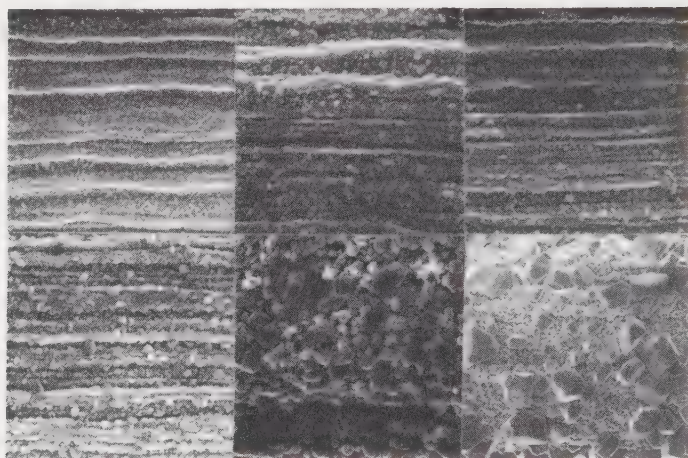


Abb. 56 $I_c(B)$ von $\text{CuSn}_{14}\text{In}_2/\text{Nb}$ nach 100h Diffusionsglühung bei verschiedener Temperatur

200 h / 600 °C 100 h / 700 °C 100 h / 725 °C



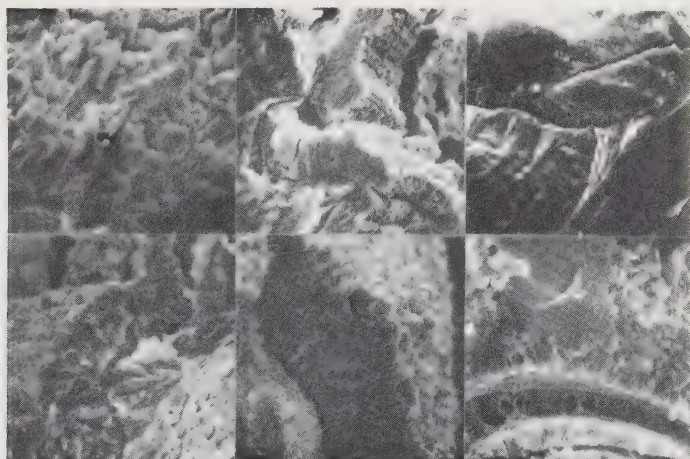
100 h / 750 °C 100 h / 770 °C 100 h / 800 °C

2 μ m

20 μ m

Abb. 57 Nb₃Sn-Diffusions-
schichten in CuSn₁₄In₂/Nb
(Bronze abgeätzt)
|| Drahtachse

200 h/600 °C 100 h/700 °C 100 h/725 °C



100 h/750 °C 100 h/770 °C 100 h/800 °C

┌
2 μm

┌──────────┐
20 μm

Abb. 58 Nb_3Sn - Diffusions-
schichten in $\text{CuSn}_{14}\text{In}_2/\text{Nb}$
(Bronze abgeätzt)
⊥ Drahtachse

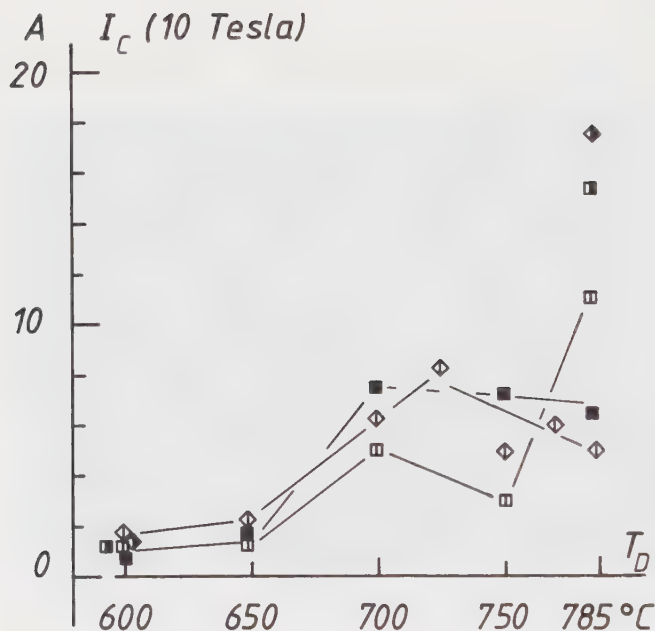


Abb. 59 I_c ($B = 10$ Tesla) von
CuSnIn/Niob - Verbunddrähten
nach 100h Diffusionsglühung:

- | | |
|--------------------|-------------------|
| □ CuSn14In 0,5/Nb | ■ CuSn14In 1,0/Nb |
| ■ CuSn14In 0,85/Nb | ◇ CuSn14In 2,0/Nb |
| ◇ CuSn11In 4/Nb | |

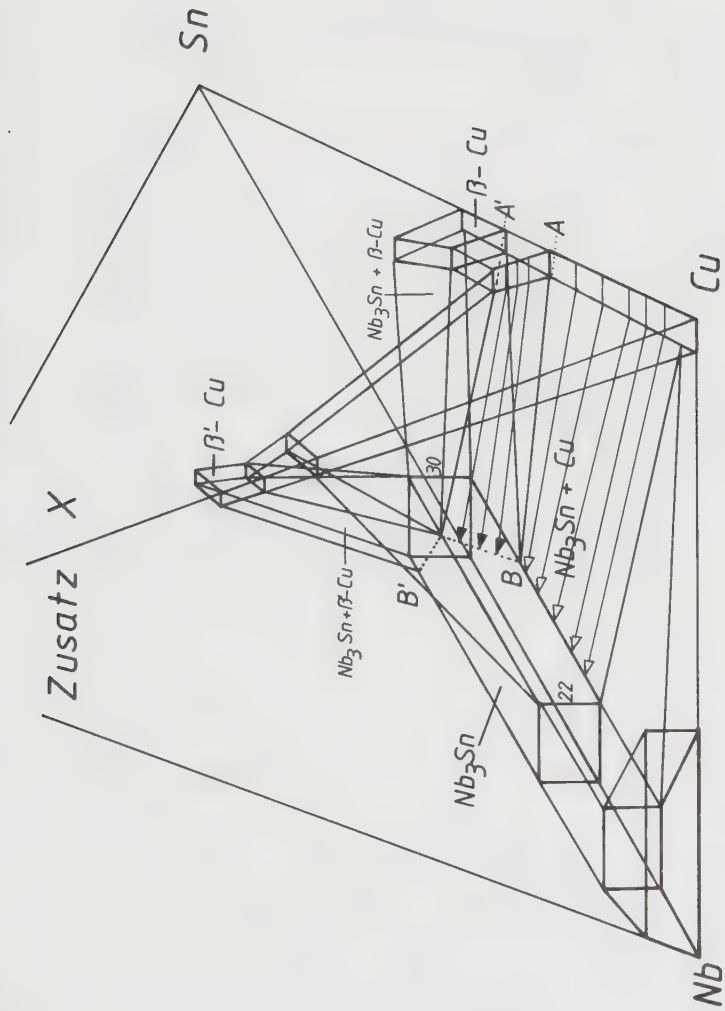


Abb. 60 Quaternäres System CuSnNbX bei 785°C
mit Nb-Mk , α , β , β' , Cu-Mk und Nb_3Sn
(schematisch)

Bronzezusatz zu CuSn14 in Gew.-Prozent	T_c (max) (K) (785 °C)	I_c (B) bis 10 T (100 h/785 °C) bezüglich CuSn14/Niob	I_c (B) bis 10 T (100 h/785 °C) bezüglich CuSn15/Niob	β' -Cu-Phase bei 785 °C	A 15-Schicht 100 h/785 °C (μ m)	Zwischengliühung nach % Kaltver- formung
Ag 0,8 30)	18,4	-	-	Eutektikum	23	20
Au 1,4 30)	18,0	=	-	vollständig mischbar	18	20
Al 5 (Sn8)	18,5 30)	(-)	(-)	+	(12)	(10)
Ga 0,48 30)	17,9	+	+	+	20	15
In 0,85	18,3	+	+	-	18	20
Si 0,2 30)	18,4	+	-	+	15	20
Ge 0,5 30)	17,5	+	-	+	2	20
Sn 1,0 26)	18,1	+	identisch	+	25	10

Tabelle 1 Zusammensetzung und Eigenschaften von CuSn14X/Niob-Verbundsupraleitern

Mein Dank gilt

Herrn Prof. Dr. U. Zwicker für die Übertragung und Betreuung der vorliegenden Arbeit und für die in zahlreichen Diskussionen gegebenen Anregungen zu dieser Arbeit,

allen Mitarbeitern des Lehrstuhls Werkstoffwissenschaft (Metalle), die mir mit Rat und Tat behilflich waren, insbesondere Herrn K. Nigge für die Vorbereitung der Messungen der supraleitenden Eigenschaften, und

der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung von Sach- und Reisemitteln.

Lebenslauf

Name	<u>Claus</u> Ernst B l a u f e l d e r
Geburtstag	4. September 1950
Geburtsort	Schwabach / Bayern
Eltern	Gerhard und Emmy Blaufelder
Familienstand	verheiratet seit 15.7.1976 mit Irene Blaufelder, geb. Sellner
Ausbildung	1956 - 1961 Luitpoldschule Schwabach 1961 - 1970 J.S. Bach-Gymnasium Windsbach Abitur am 20. Juni 1970 Studium der Physik ab WS 1970/71 an der Universität Erlangen-Nürnberg Diplom-Physik-Hauptprüfung am 12. Mai 1976
Beruf	ab 1. Juni 1976 wiss. Mitarbeiter am Lehrstuhl Werkstoffwissenschaft (Metalle), Prof. Dr. U. Zwicker, Universität Erlangen-Nürnberg

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 8520 Erlangen, Hauptstr. 109 (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990